Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Проверяйте свое время, стабилизируйте!

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

ФЕВРАЛЬ
14 ГОД ИЗДАНИЯ

ТОМ
XIV

2

1948
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Е. М. СКОБЕЦ, Л. С. БЕРЕНБЛЮМ и Н. Н. АТАМАНЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПОЛЯРОГРАФИИ

Сообщение II[1]

(Институт общей и неорганической химии Академии Наук УССР)

Полярографические кривые на ртутном капельном катоде обычно автоматически записываются на полярографе. Автоматическая съемка кривых сила тока — напряжение на твердых электродах до сих пор почти не применялась, так как на твердых электродах практически постоянная сила тока, в отличие от ртутного, устанавливается не сразу, а спустя некоторое время (от 2 до 5 мин.) после наложения внешней электродвижущей силы. Тем не менее, в предыдущем сообщении нами было показано, что автоматически записанные кривые на твердых электродах отличаются хорошей воспроизводимостью и без специальных мер по обновлению поверхности твердых электродов. Незначительные количества веществ, выделяющиеся на электродах за время съемки одной кривой, успевают полностью раствориться к моменту следующей съемки. Для этого достаточно передвинуть диском на фотографическом барабане полярографа к нулевому положению при замкнутой цепи электролизера. Деполяризация электродов при их замыкании описанным способом проходит довольно быстро, и зайчик гальванометра к началу съемки второй кривой возвращается в исходное положение. Даже после многократно проведенных таким путем съемок не наблюдалось образования длительно действующей обратной э. д. с. поляризации. В настоящем сообщении излагаются дальнейшие подробности и особенности предлагаемого нами простого и практически удобного способа полярографирования на твердых электродах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящая работа выполнена на полярографе, изготовленном ленинградскими мастерскими треста Геологоразведка. К прибору был приспособлен зеркальный гальванометр Ленинградского института физического приборостроения со следующими характеристиками: чувствительность $2{,}2 \cdot 10^{-9}$ а, внутреннее сопротивление 190 ом, период колебаний $T = 6{,}5$ сек. Чувствительность гальванометра в сочетании с добавочным шунтом и прибором при S прибора, равном единице, определялась по формуле $\frac{E}{R \cdot a}$, где a — отклонение зайчика в миллиметрах; напряжение E измерялось потенциометром. Полная чувствительность гальванометра при $S=1$ в наших условиях оказалась равной $5 \cdot 10^{-9}$ а на 1 мм.

Опыты со стационарными твердыми электродами

При работе с большими чувствительностями, необходимо удаление кислорода из растворов как для

---

[1] Сообщение I см. Заводская лаборатория, XIII, 2 (1947).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

ртутного, так и для платинового микроэлектрода. Латтинг и Кольтгоф[1] показали, что на платиновом проволочном микроэлектроде кислород легко восстанавливается по следующей реакции:

$$O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2.$$

Хотя эта электродная реакция включает и ионы водорода, поэтому восстановление кислорода и форма кривой «сила тока — напряжение» мало зависят от pH среды.

На рис. 1 представлены полярограммы на микроплатиновом и ртутном катоде в растворе 0,1 мол. KCl до и после продувания водородом.

В этих опытах анодом служил слой ртути на дне сосуда. Потенциал дна + 0,088 в по отношению к насыщенному каломельному электроду. Как видно из рисунка, присутствие кислорода в растворе мешает в работе не только со ртутью, но и с платиновым электродом. Только путем длительного продувания водорода можно добиться нормального участка кривой вплоть до выделения водорода на платиновом электроде. Потенциал выделения водорода на платиновом электроде, отнесенный к насыщенному каломельному электроду, равен −0,800 в при $S = \frac{1}{20}$ (определено по методу последовательных разведений, см. ниже, стр. 137).

При периодическом записи кривой на твердых электродах выделяющиеся водород или металлы сопровождаются образованием минимума (пика). Природа этих минимумов тесно связана с особенностями формирования диффузионного слоя на твердом стационарном электроде. В предыдущих сообщениях опыты проводились при постоянной скорости вращения полярографического барабана полярографа, равной 20 оборотам за 1—1,5 мин. Конструкция полярографа Гольдгаммера исключает поправку вращающихся скоростей, кроме того конструкция полярографа позволяет ростатом изменять скорость вращения барабана в довольно широких пределах. Проведенные опыты показали, что скорость вращения полярографического барабана мало отражается на форме кривой. Поэтому основную часть работы мы провели при скорости вращения полярографического барабана полярографа, равной 24 сек. на один оборот, т. е. примерно в два раза медленнее, чем в первой работе.

По уравнению Ильковича для ртутного капельного электрода

$$I_{пред} = 0{,}627\, n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}.$$

Диффузионный ток при прочих равных условиях пропорционален произведению $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$, т. е. зависит от массы ртути, вытекающей в 1 сек., и от периода капания. Эти величины практически могут быть изменены геометрическими размерами капилляра и высотой столба ртути. Обычно применяемые капилляры имеют внутренний диаметр 0,05—0,10 мм, и увеличение диффузионного тока на капельном электроде за счет роста поверхности ртути может быть осуществлено в очень ограниченной степени. Наоборот, поверхность твердых электродов легко увеличить выбором электрода с разной длиной втулки. В таблице приведены значения диффузионных токов на стационарных платиновых электродах со постоянной поверхностью электрода в 0,5 мм рабочей длины, в мм рис. 2 и 3 формы кривых, полученных при малой и большой втулке и с серебряной поверхностью в 1 см² в качестве анода.

Электрод	Рабочая длина втулки, мм				
	2,5	4,5	7	11	ртуть
Сила тока	Высота волны в мм в зависимости от длины втулки				
1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
2	11,5	10,5	9,1	10,5	10,5
3	11,5	10,5	10	10,5	10,5

Для способности формы полярограммы на твердых электродах по сравнению с ртутным все же не исключает возможности измерять с достаточной точностью величины диффузионных токов. На больших и малых втулках, как это видно из рис. 2 и 3, кривые сохраняют свою форму. Диффузионный ток на твердом электроде зависит также от высоты столба ртути, т. е. величины его поверхности (см. рис. 4).

Рис. 2. Полярограммы растворов $CdSO_4$ на платиновом электроде на фоне 0,1 мол. KCl; потенциал дна сосуда 11 мм.

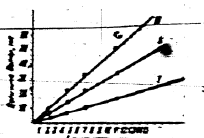


Рис. 3. Полярограммы растворов $CdSO_4$ на платиновом электроде на фоне 0,1 мол. KCl; потенциал дна сосуда 2,5 мм.

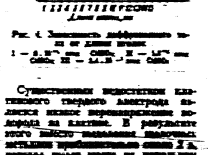


Рис. 4. Зависимость диффузионного тока от длины втулки.

Существенным известным платинового твердого электрода является низкое перенапряжение водорода на платине. В результате этого выбор выделения щелочных металлов предварительно амальгамируют. Но и водород может место на платиновом ртутном электроде, происходит выделение водорода при потенциалах, близких к 1 в. Для полярографических исследований от этого существенно сохраняется. Мы попытались это ограничение хотя бы частично уменьшить путем амальгамирования поверхности твердых

[1] Латтинг и Кольтгоф. J. Phys. Chem. (1941) Цитировано по книге Кольтгоф и Лингейн, Полярография, стр. 422 (1941).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

электродов. Нами были испытаны платиновый и серебряный амальгамированные электроды. Последний оказался более удобным, так как на нем при обработке ртутью удерживается плотный слой серебряной амальгамы.

На рис. 5 приведены полярограммы растворов $CdSO_4$ на фоне

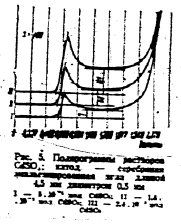


Рис. 5. Полярограммы растворов $CdSO_4$: катод — серебряная амальгамированная жила длиной 4,5 мм диаметром 0,5 мм

I — [illegible] моль сакс, II — [illegible] моль сакс, III — [illegible] моль сакс

0,1-мол KCl, снятые с помощью этого электрода. Анодом служила серебряная пластинка площадью в 1 см². Как видно из полярограмм, потенциал выделения водорода сдвинулся в сторону более отрицательных величин, а калия — в положительную сторону. Твердый амальгамированный серебряный электрод, таким образом, по своим свойствам приближается к ртутному. Его особенность заключается еще в том, что он легче и быстрее, чем платиновый и серебряный, деполяризуется после съемки.

Опыты с вращающимся электродом

В предыдущем сообщении было показано, что при автоматическом регистрировании кривых «сила тока — напряжение» на твердых электродах полярографические волны нормального вида (без пиков) можно получить, применяя вращающийся электрод. На вращающихся платиновом или вообще твердом электроде сила тока устанавливается, как и следовало ожидать, большей величины и, повидимому, быстрее, чем на стационарном. Волны при этом получаются нормальными, без пиков, очевидно, вследствие того, что диффузионный слой при движении становится более тонким. Согласно первому закону Фика, общий вывод диффундирующего вещества будет:

$$f = \frac{AD}{l}(C - C_s) \text{ моль/см}^2\text{ сек.} \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, A — поверхность электрода, l — толщина диффузионного слоя, C_s — концентрация вещества на поверхности электрода, C — концентрация в массе раствора.

Ток вследствие электродной реакции:

$$i = nFf = \frac{AD}{l} nF(C - C_s). \quad (2)$$

Когда достигнут диффузионный ток, C_s ничтожно мало по сравнению с C, и уравнение (2) принимает вид:

$$i_{пред} = \frac{AD}{l} nFC. \quad (3)$$

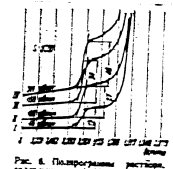


Рис. 6. Полярограммы растворов, содержащего $4 \cdot 10^{-4}$ моль $CdSO_4$, на фоне 0,1-мол KCl при разных скоростях вращения платинового электрода

Из уравнения (3) следует, что с уменьшением толщины диффузионного слоя l, диффузионный ток

должен возрастать, что мы и наблюдали на вращающемся твердом электроде. Исчезновение пиков на полярограммах, надо полагать, также связано с образованием на вращающемся электроде более тонких диффузионных слоев.

На рис. 6 приводятся некоторые из полярограмм растворов, содержащего $4 \cdot 10^{-4}$ моль $CdSO_4$ на фоне 0,1 мол KCl при разных скоростях вращения платинового платинового электрода длиной в 4 мм, диаметром 0,5 мм. Зависимость высоты волны от скорости вращения представлена на рис. 7. Кружками обозначены опыты одной серии, крестиками — опыты другой, проведенные

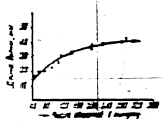


Рис. 7. Зависимость высоты волны от скорости вращения платинового электрода

в другое время с новым раствором той же концентрации. Опыты обеих серий показывают хорошую сходимость. Высота волны в зависимости от скорости вращения вначале изменяется быстро, а затем увеличение волны становится все меньшим и меньшим. Толщина диффузионного слоя, уменьшаясь при вращении, достигает некоторого предельного значения. Из рис. 7 видно, что при переходе от 40 к 300 оборотам высота волны увеличивается примерно в 2,5 раза. При скорости вращения в 300 оборотов высота волны увеличивается по сравнению со стационарным примерно в 14 раз. На электроде из платиновой проволоки длиной в 3,2 мм и диаметром в 0,5 мм при скорости вращения в 1800 об/мин. Кольтоф и Латиник получили волну кислорода в 0,1-мол KCl в 61 раз, а на стационарном электроде того же размера всего 3 раза, т. е. увеличение силы тока примерно в 20 раз. Этот результат близок к нашим данным и указывает на то, что уменьшение диффузионного слоя можно уменьшать вращением только до известного предела. Следует также учесть, что для получения хорошо воспроизводимых высот волн и плавных кривых «сила тока — напряжение» требуется особенно следить за постоянством и равномерностью вращения электрода.

Особенно зарекомендовал в полярографии может быть твердый серебряный амальгамированный вращающийся электрод. В сочетании с анодом из пластинки серебра (ртутно амальгамированной) получаем условия электролиза, такие же как и в обычной полярографии с двумя ртутными электродами. На амальгамированном серебряном катоде наблюдается значительное перемещение водорода к движению сплошное увеличивается. На рис. 8 приведены полярограммы растворов

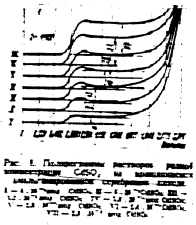


Рис. 8. Полярограммы растворов разных концентраций $CdSO_4$, на вращающемся амальгамированном серебряном катоде

I — [illegible] моль сакс, II — [illegible] моль сакс, IV — [illegible] моль сакс, V — [illegible] моль сакс, VI — [illegible] моль сакс

$CdSO_4$, разной концентрации на фоне 0,1-мол KCl, снятые на вращающемся амальгамированном серебряном катоде. Длина иридиевой 2 мм, диаметр 0,5 мм. На рис. 9 резко выделение пиков на амальг-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

гемиамальгамой серебряной вращающегося катода. На этих полярограммах ясно выступает существен-

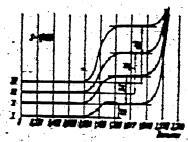


Рис. 9. Полярограммы растворов K_2SO_4 на фоне 0,1-мол KCl на вращающемся серебряном катоде

I — $8 \cdot 10^{-4}$ мол $BaCl_2$; II — $1,4 \cdot 10^{-3}$ мол $BaCl_2$; III — $1,2 \cdot 10^{-3}$ мол $BaCl_2$; IV — $2,1 \cdot 10^{-3}$ мол $BaCl_2$

ная разница в перенапряжениях водорода.

Полярограммы, полученные на твердом серебряном амальгамированном катоде, очень близки к полярограммам, обычно получаемым с ртутным капельным электродом.

Нормального типа волны на этом электроде были получены нами также при выделении металлов из аммиачных растворов, что, повидимому, позволит в дальнейшем применить твердые электроды для исследования комплексов.

Интересно отметить, что на амальгамированных электродах можно наблюдать достижение $E_{1/2}$ (см. рис. 8). Потенциал ртутного капельного электрода в случае электровосстановления металла[3] выражается:

$$\Pi = \Pi_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]^y}, \quad (4)$$

где $[Ox]^y$ (высшая степень окисления) существует как катион в растворе вокруг ртутного катода и при электровосстановлении переходит в амальгаму в виде $[Red]$ (низшая степень окисления).

Грубо можно себе представить, что в точке, соответствующей полной волне, концентрация агента $[Ox]^y$ будет равняться концентрации агента $[Red]$ и потенциал ртутного капельного электрода становится равным нормальному окислительно-восстановительному потенциалу. Отсюда вытекает постоянство потенциала полуволны и независимость его от ряда факторов, в том числе и концентрации. В том случае, когда выделяющийся металлом ионо растворяется в ртути, предполагаемое равенство $[Ox]^y = [Red]$ не будет в достаточной мере соблюдаться потому, что ионы может существовать на поверхности капельного электрода в твердом состоянии. Потенциал полуволны перестает быть постоянным и, как обычный потенциал металла, перемещается на 0,05 в в сторону более положительных величин при десятикратном увеличении концентрации металлических ионов. Кольтгоф[4] указывает, что систематически этот вопрос еще не исследован, так как имеется очень мало металлов, ионо растворимых в ртути. Хром, железо, молибден, вольфрам и вольфрам присутствуют обычно в растворах в виде комплексных ионов и часто восстанавливаются необратимо. Отдельные исследования потенциала полуволны для случая восстановления Fe^{+3} на фоне 1-н. $HClO_4$, проведенные Кольтгофом, подтверждают неостоянство $E_{1/2}$. Для твердых электродов, при которых практически отсутствует диффузия выделившихся атомов металла в толщу электрода, потенциал полуволны естественно не должен соблюдаться. На поверхности амальгамированных твердых электродов (особенно свежеамальгамированных) можно предполагать наличие слоя частой ртути или достаточно разбавленной амальгамы. Здесь в заметной степени могут осуществляться процессы диффузии атомов выделившегося металла

[3] Я. Гейровский и М. Кодочек, Coll. of czech chemical communications, 1, 11, 464 (1929).

[4] Кольтгоф и Лингейн, Polarography, стр. 164 (1941).

вглубь электрода. Рис. 9, например, указывает на некоторые возможности в этом направлении. В этих опытах после каждой съемки электрод заново тщательно амальгамировался. Вопрос о потенциале полуволны на твердых амальгамированных электродах должен быть

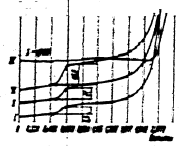


Рис. 10. Полярограммы растворов $CdSO_4$ на серебряном вращающемся амальгамированном проволочном в ее ртутном капельном проволоке. Фон 0,1 мол KCl

I — $4 \cdot 10^{-4}$ мол $CdSO_4$; II — $1,2 \cdot 10^{-3}$ мол $CdSO_4$; III — $1,6 \cdot 10^{-3}$ мол $CdSO_4$; IV — $2,1 \cdot 10^{-3}$ мол $CdSO_4$

еще предметом дальнейшего исследования. В практической работе с твердыми электродами нельзя что приходится основываться на обычном измерении значений потенциалов восстановления, а не на измерении значений $E_{1/2}$, т. е. поступать так, как это делали Гейровский и его ученики в более ранних своих исследованиях. На рис. 10 представлены полярограммы, позволяющие оценить чувствительность твердых амальгамированных вращающихся электродов. Чувствительность можно увеличить толщиной пленки и скоростью вращения электрода. Для наших опытов мы выбрали средние условия. Длина серебряного цилиндрического электрода была 10 мм, диаметр проволоки 0,5 мм. Число оборотов 60 в минуту. Электрод перед каждым опытом амальгамировался погружением в чистую ртуть.

Концентрации в границах от 10^{-4} до 10^{-6} мол сравнительно легко и достаточно точно могут быть определены на вращающемся электроде при чувствительности $1/_{100}$. При той же чувствительности ртутный капельный электрод при обычном в полярографическом анализе режиме работы не дает сколько-нибудь заметной волны даже в растворе с наибольшей концентрацией кадмия.

Выводы

1. При автоматическом записывании на полярографе кривых «сила тока — напряжение» на твердых электродах следует обращать внимание на возможно полное удаление кислорода из растворов.

2. Показано, что высота волн на твердых вращающихся электродах возрастает прямо пропорционально величине их поверхности и что общая форма кривых «сила тока — напряжение» сохраняется как при малых, так и при больших размерах электродов.

3. Путем амальгамирования поверхности твердых электродов можно существенно повысить перенапряжение водорода и тем самым расширить диапазон съемок.

4. Показано, что вращающийся амальгамированный серебряный электрод по своим свойствам очень близок к ртутному капельному.

5. Преимуществом вращающегося амальгамированного серебряного электрода является возможность увеличить силу диффузионного тока и определять катионы в концентрациях 10^{-4} мол.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Ю. С. ЖЕЛЕЗНОВ и Б. И. КАРМАЗИН

МАХАЮЩИЙСЯ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОД И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В ПОЛЯРОГРАФИИ

(Криворожский горно-рудный институт)

В полярографическом анализе в последнее время с успехом применяются самые разнообразные твердые электроды. К ним относятся стационарный и вращающийся микроэлектроды[1] и поляризуемые электроды[2], описанные Миллером.

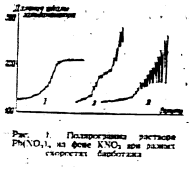


Рис. 1. Полярограммы раствора $Pb(NO_3)_2$ на фоне KNO_3 при разных скоростях барботажа

Нами предложено применение для целей полярографического анализа махающегося твердого электрода.

Работа велась на полярографе модель № 8 Одесского Гиредмета и с гальванометром Ленинградского университета. Отклонения гальванометра отсчитывались визуально по миллиметровой шкале, расположенной на расстоянии 0,69 м от гальванометра. При помощи элемента Вестона и набора сопротивлений был определен коэффициент перевода делений шкалы в микроамперы для принятой стандартной чувствительности 1:100: $K = 7{,}2 \cdot 10^{-9}$ а на 1 мм шкалы; 0,1 μа = 14 мм шкалы.

Предложенный махающийся электрод состоит из платиновой иглы, омываемой газом, проходящим по внешней трубке. Газ постоянно отжимает анализируемый раствор от платинового электрода, в момент отрыва газового пузырька раствор снова приходит в соприкосновение с электродом. Полярограммы, полученные при помощи такого махающегося электрода и большого ртутного зеркала в качестве анода, наложенные полярограммы, полученные с обычным капельным электродом. Характер полярограмм зависит от скорости барботажа пузырьков через раствор. На рис. 1 приведены три полярограммы раствора $Pb(NO_3)_2$ на фоне KNO_3 при разных скоростях барботажа: кривая *I*—64 пузырька в минуту, *II*—30 пузырьков в минуту, *III*—15 пузырьков в минуту. Как видно, медленный барботаж приводит к очень большим осцилляциям и определение высоты волны становится затруднительным. Кроме изменения характера волны при изменении скорости барботажа изменяется также и высота волны. В табл. 1 приведены данные по зависимости высоты волны 0,004-н. раствора $CdCl_2$ на фоне KCl от скорости барботажа.

Таблица 1

Зависимость высоты волны раствора $CdCl_2$ от скорости барботажа

Число пузырьков в минуту	Высота волны	
	мм шкалы	μа
16	31	0,224
32	39	0,281
60	58	0,417
80	70	0,501

Как видно из таблицы, скорость барботажа сильно влияет на высоту волны, и поэтому во всех дальнейших опытах она поддерживалась строго постоянной. Для выдерживания постоянной скорости барботажа из водорода из аппарата Киппа пользовались двумя кранами, из которых первый приоткрывался частично до получения определенной скорости барботажа, а второй прикрывался доступ водорода в электрод. Такая же установка применялась при работе с азотом и воздухом.

В последнем случае в газометре следует поддерживать постоянное давление.

Как и для обычного полярографирования, высота волны зависит от температуры. В табл. 2 приведена зависимость высоты волны 0,004-н. раствора $CdCl_2$ от температуры.

Таблица 2

Зависимость высоты волны раствора $CdCl_2$ от температуры

Температура, °С	Высота волны	
	мм шкалы	μа
22	84	0,605
31	124	0,894
40,5	168	1,210

Температурный коэффициент довольно велик:

$$\frac{\Delta I}{\Delta t} = 4{,}45 \text{ мм} / \text{град} = 0{,}032 \text{ μа} / \text{град}.$$

Как и следовало ожидать, высота полярографической волны, полученной с махающимся электродом, зависит от применяемого анода. На рис. 2 представлены три полярограммы 0,004-н. раствора $CdCl_2$ на фоне KCl с разными анодами: *I*—с платиновым анодом диаметром 0,1 мм и длиной 14 мм, *II*—с нормальным каломельным полуэлементом в качестве анода, *III*—с обычным ртутным анодом.

Как видно из рисунка, наиболее четкие полярограммы получаются с обычным ртутным и с платиновым анодами. С точки зрения простоты обращения платиновый анод наиболее удобен. Во всех дальнейших опытах применялся электродный анод с платиновым анодом, изображенным на рис. 3. Изменение диаметра выходной трубки катода и изменение объема пузырька [illegible]

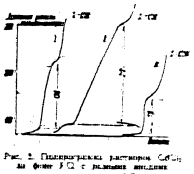


Рис. 2. Полярограммы раствора $CdCl_2$ на фоне KCl с разными анодами

не оказывает большого влияния на характер и высоту полярограммы. В табл. 3 приведены данные по полярографированию раствора $CdCl_2$ в $Pb(NO_3)_2$ с разными отверстиями

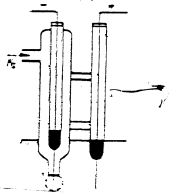


Рис. 3. Электродная пара с платиновым анодом

катода при постоянной чувствительности и постоянной скорости барботажа.

Характер полярограммы для всех трех диаметров остается неизменным для обоих исследованных растворов. Следует отметить, что при малых диаметрах трубки регули

[1] Е. М. Скобец и Ф. А. Кагерманов, Заводская лаборатория, XIII, 2 (1947).

[2] Мазэ, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, II, стр. 581 (1943).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

ровка скорости барботажа газа описанным выше способом затруднительна.

Глубина погружения платинового катода в жидкость в момент отрыва газового пузырька влияет на высоту полярографической волны. На рис. 4 приведена полярограмма

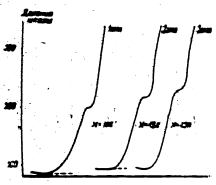


Рис. 4. Полярограммы $CdCl_2$ на фоне KCl при погружении катода в раствор на 1, 2 и 3 мм

$CdCl_2$ на фоне KCl при погружении катода в раствор на 1, 2 и 3 мм. Хотя и незначительно, но все же высота волны увеличивается с увеличением глубины погружения катода в раствор. Поэтому в дальнейшем при съемке калибровочных кривых мы поддерживали постоянную глубину погружения, строго фиксируя конец катода относительно края газоотводной трубки. Так как соприкосновение жидкости с катодом в момент отрыва пузырька сравнительно кратковременно (1—0,5 сек.), глубина погружения на высоту волны сильного влияния не оказывает и пропорциональность между глубиной погружения и высотой волны отсутствует. При постоянном погружении анода в раствор наблюдалась гораздо большая зависимость высоты волны от глубины погружения анода. В табл. 4 приведены высоты волн при разных глубинах погружения анода для того же раствора.

Из таблицы видно, что высота волны пропорциональна глубине погружения анода. Во всех дальнейших опытах анод погружался полностью и глубина погружения оставалась неизменной.

Аналогичные зависимости были обнаружены Миллером.

Исследования кинетики установления равновесной силы тока на платиновом катоде приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, при полярографировании довольно быстро устанавливается некоторая максимальная сила тока, оставшаяся постоянной в течение 1—1,5 мин. Затем начинается плавное уменьшение силы тока, и через

Таблица 3

Зависимость высоты волны от размеров ртутного капельника

Раствор	Диаметр трубки мм	Объем пузырька мм³	Высота волны ма
$CdCl_2$	6	145	0,390
	4	100	0,375
	2	40	0,290
$Pb(NO_3)_2$	6	145	0,288
	4	100	0,258

Таблица 4

Зависимость высоты волны от глубины погружения анода

Глубина погружения, мм	Высота волны, ма
14	1,75
6	0,985
2	0,288

10—12 мин. наступает состояние равновесия и сила тока в дальнейшем почти не изменяется. Несколько скорее устанавливается равновесная сила тока на амальгамированном платиновом катоде (кривая *II*). На амальгамированном электроде сила тока остается почти постоянной в течение первых 2—3 мин., затем медленно падает, и через 9—10 мин. наступает равновесное состояние. Как показано в работах цитированных выше авторов, такое же положение наблюдается при полярографировании с ртутным электродом и вращающимся

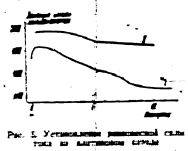


Рис. 5. Установление равновесной силы тока на платиновом катоде

платиновым электродом. Однако практика работы этих авторов показывает на возможность использовать не установившуюся силу тока, а почти стабильную максимальную силу тока, устанавливающуюся на электроде в первые минуты работы. Эта максимальная сила тока использовалась для построения полярограмм и в настоящей работе.

На рис. 6 приведены полярограммы раствора $CdCl_2$ на фоне KCl с платиновым электродом (кривая *I*) и с амальгамированным электродом (кривая *II*). Высоты волн близки на обеих полярограммах одинаковы, но вторая кривая более четкая.

Во всех дальнейших опытах в качестве газа в накапливающемся электроде применялся водород. Как и на обычных полярограммах с ртутным капельным электродом, на полярограммах с накапливающимся электродом очень часто появляются максимумы.

На рис. 7 приведены кривые *I* полярографирования раствора $Pb(NO_3)_2$ на фоне KNO_3, имеющая характерный максимум. Эти максимумы легко подавляются обычными капиллярно-активными веществами. На том же рисунке приведена кривая *II* полярографирования того же раствора после добавления в качестве капиллярно-активного вещества желатины. Как и при обычном полярографировании, при работе с накапливающимся электродом часто бывает необходимо удалить кислород, влияющий характерную волну в самом начале полярограммы. Для удаления кислорода мы применяли, как обычно, или пропускание водорода в течение 10—15 мин. перед полярографированием, или добавление сульфита.

Описанные выше опыты позволяют выяснить основные условия, обеспечивающие получение четких полярограмм с накапливающимся электродом:

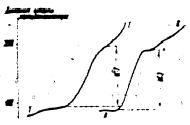


Рис. 6. Полярограммы растворов $CdCl_2$ на фоне KCl с платиновым (*I*) и амальгамированным (*II*) электродами

1. Съемка полярограмм при постоянной скорости барботажа (40 пузырьков в минуту).

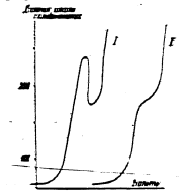


Рис. 7. Полярограммы растворов $Pb(NO_3)_2$ на фоне KNO_3

2. Постоянство температуры при проведении опытов (25—27°).

3. Постоянная глубина погружения конца в катода (глубина погружения анода 14 мм, глубина погружения катода 2 мм).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

4. Постоянство условий отсчета силы тока (через 0,5 мин. после наложения соответствующего потенциала).

5. Удаление растворенного кислорода, производимое обычным путем.

6. Подавление максимумов добавкой капиллярно-активных веществ.

Накапливающийся электрод может быть применен как для качественного, так и для количественного полярографического анализа.

На рис. 8 приведена полярограмма раствора, содержащего Cu^{+2}, Cd^{+2} и Ni^{+2} на фоне KCl.

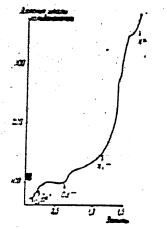


Рис. 8. Полярограмма раствора, содержащего Cu^{+2}, Cd^{+2} и Ni^{+2} на фоне KCl

Cd^{+2} и Ni^{+2} на фоне KCl. На полярограмме имеются три волны: Cu^{+2} в начале шкалы при потенциале ~0,05в, Cd^{+2} при потенциале ~0,55в, и Ni^{+2} при потенциале ~ 1,2 в. Следует, однако, отметить, что волны элементов, восстанавливающихся при потенциалах выше 1,2 в, на полярограмме получаются очень нечеткими (например, волна Ni^{+2}).

Это обстоятельство отмечалось и в работах цитированных выше авторов, приводивших полярограммы элементов до цинка, восстанавливающегося при 1—1,2 в.

Предварительные опыты показывают, что это затруднение может быть обойдено.

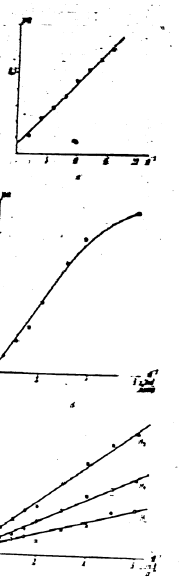


Рис. 9. Калибровочные кривые Pb (1), Cd^{+2} (5) и Cu^{+2} (6) на фоне KCl.

В качестве примера количественных определений приведены калибровочные кривые для Pb^{+2}, Cd^{+2} и Cu^{+2} на фоне KCl (рис. 9).

На калибровочной кривой для Pb^{+2} ясно видна линейная зависимость между высотой волны и концентрацией. Как и для калибровочных кривых с ртутным капающим катодом, прямая начинается не от нуля. На калибровочной кривой для Cd^{+2} в области малых концентраций ясно выражена линейная зависимость между высотой волны и концентрацией. При увеличении концентрации наблюдается часто встречающееся в полярографии отклонение от прямой пропорциональности.

Калибровочная кривая меди может быть построена по первой волне восстановления $Cu^{+2} — Cu^{+}$, изменяющейся обычно от начала координат, по второй волне восстановления $Cu^{+} — Cu$, и, наконец, по суммарной волне восстановления $Cu^{+2} — Cu$.

На рис. 10 приведена характеристика полярограммы раствора меди (0,0075-н.). Мы видим, что первая волна очень нечетка и значительно больше второй, в то время как с теоретической точки зрения они должны быть равны. Несмотря на нечеткость определения первой волны восстановления, между высотами всех трех волн и концентрацией существует ясно выраженная линейная зависимость.

Предложенный новый тип твердого накапливающегося электрода может быть с успехом применен для обычных полярографических определений элементов, восстанавливающихся до 1 в.

Этот электрод применим для определения тяжелых элементов, как серебро, которое не может быть определено с обычным ртутным электродом. Не исключена возможность применения этого электрода для вольтамперных титрований.

Рис. 11. Полярограмма раствора меди (0,0075-н.)

Выводы

1. Предложен новый тип накапливающегося твердого электрода для полярографического анализа.

2. Исследована зависимость ртутных с накапливающимся электродом полярограмм от температуры, скорости барботажа, глубины погружения капилл в катодный раствор.

3. Исследована кинетика установления равновесной силы тока на накапливающемся электроде.

4. Построены калибровочные кривые с накапливающимся электродом для свинца, меди и кадмия.

5. На всех калибровочных кривых обнаружена линейная зависимость между высотой полярографической волны и концентрацией.

ОТ РЕДАКЦИИ

Работы в область аналитики с полярографом твердых электродов наиболее ценны с точки зрения в целях использования полярографического метода для определения тех элементов, которые не могут быть определены на обычном ртутном электроде.

Накапливающийся твердый электрод, предложенный т. Клименко и Клименко, имеет недостатки, связанные со сложной по оформлению системой, обеспечивающей постоянство его внутренних и наружных поверхностей. Эти недостатки, как выяснится в дальнейшем, могут быть выяснены в результате дальнейших исследовательских изучений.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Ю. С. ЛЕЛЕКОВ и В. Н. КАРМАЛИН

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОГО МАЛАЮЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОДА К АНАЛИЗУ РАСПЛАВОВ

(Краматорский горно-рудный институт)

При исследовании металлургических и минералогических процессов важно знать степень диссоциации вещества на ионы и определить концентрацию и состав ионов в расплавах. В ряде работ по теории металлургических процессов расчетным путем показывается возможность ионной диссоциации в расплавах[1], причем высказываются предположения о полной ионной диссоциации, о наличии в расплавах неперемещающихся ионов.

Полярографический метод исследования является одним из способов прямого изучения характера ионов и их концентрации в расплавах.

Описанный нами малающийся твердый электрод оказался очень удобным для полярографического анализа расплавов.

Рис. 1. Электродная пара

Общий вид электродной пары изображен на рис. 1.

При анализе расплавов необходимо было прежде всего подобрать среду для анализа. Как и для полярографии в растворах, основной расплав — «фон» не должен содержать ионов, восстанавливающихся до потенциалов восстановления анализируемых ионов. С этой точки зрения наиболее подходящими являются расплавы солей K^+, Na^+, Ba^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}. Для первой серии работ были выбраны легкоплавкие вещества с температурой плавления до 360°, что обеспечивало возможность сравнительно простого контроля и регулирования температур ртутным термометром. Из таких веществ наиболее удобными являются:

	$t_{пл.}$, °C		$t_{пл.}$, °C
KNO_3	335	KNO_3	337
$KHSO_4$	210	KOH	360
$K_2S_2O_7$	300	K_2NO_3	308
		NaOH	323

Соли Ca^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2} в большинстве тугоплавки и поэтому в первой серии работ не исследовались.

Работа велась на полярографе Одесского Гидромета № 8. Вследствие большой электропроводности солей, мы работали при очень малых чувствительностях полярографа — 1/1000—1/3000.

Впоследствии, для расширения диапазона применяемых чувствительностей, выходные клеммы гальванометра были запутуированы шунтом 10—30 см, что позволило расширить диапазон применяемых чувствительностей от 1/n до 1/nm. Скорость барботажа контролировалась с помощью промывалки из двугорлой склянки с водой, через которую проходил газ на пути к электроду. В склянке газ барботировал через стеклянную трубку, по диаметру равную диаметру электрода. В последних опытах был введен дополнительный контроль скорости газа по реометру.

В первых опытах основным фоном был выбран KNO_3. На рис. 2 приведена полярограмма чистого расплава KNO_3. Уже при потенциале около 1 в начинается резкое повышение вольтамперной кривой. На том же рис. 2, б приведена полярограмма технической селитры. Эта полярограмма менее четка, имеет максимум несколько перегибов. С таким фоном работа значительно усложняется, поэтому необходимо работать с химически чистыми солями или предварительно очищать их перекристаллизацией.

[1] А. Самарин, М. Темкин и Шварцман. Acta. Physik. Chemi. XX, 421. А. С. Хейман. Изв. АН СССР. ОТН. 10, 1439 (1946).

Полярографирование расплавов производилось следующим образом. 50 г KNO_3 расплавлялись в фарфоровом тигле в тепловой печи, затем в расплав опускался термометр и электроды. Уровень электродов в расплаве точно фиксировался дополнительными фарфоровыми стержнями, до края которого опускались электроды в расплав. В момент опускания электродов, во избежание застывания расплава внутри трубки, электроды предварительно прогревались над расплавом в течение 5 минут, а в самый момент опускания через трубку продувался ток воздуха. После этого устанавливались определенная скорость барботажа, обычно 1 пузырек в 0,5—1,5 сек., и постоянная температура, затем в расплав вводилось количество исследуемой соли, расплав перемешивался и после растворения соли полярографировался. Во время полярографирования непрерывно контролировалась температура. Для внесения поправок на температуру на полярограмме строился график изменения температуры. На рис. 3 приведена полярограмма расплава $CaSO_4$ в KNO_3 и кривая поправок на температуру. По графику определялся, что средняя часть волны, отвечающая потенциалу полуволны, соответствует температуре 363°, эту температуру и принимали за температуру полярографирования. Во многих случаях включением в выключением тока удавалось поддерживать температуру строго заданной. На некоторых полярограммах расплавов в присутствии KOH резко обнаруживается волну OH^-, начинающуюся в области небольших потенциалов. На рис. 4 приведена полярограмма чистого KNO_3 (кривая 1) и KNO_3 после добавки KOH (кривая 2) и KNO_3 после добавки Na_2CO_3 (кривая 3). Резкое возрастание вольтамперной кривой при малых потенциалах восстановления сильно затрудняет использование ртутного анода в качестве фона для полярографирования. На некоторых полярограммах

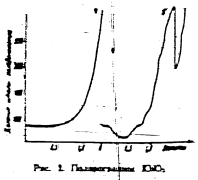


Рис. 2. Полярограммы KNO_3

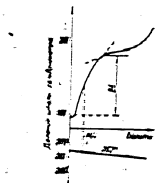


Рис. 3. Полярограмма расплава $CaSO_4$ в KNO_3

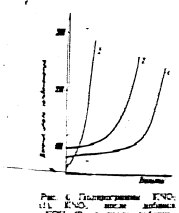


Рис. 4. Полярограммы KNO_3: (1), KNO_3 после добавки KOH (2) и после добавки Na_2CO_3 (3)

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

получаются максимумы, характерные для полярограмм раствора. Обычные методы подавления максимумов для расплавов не применимы. Как нами установлено, появление максимумов на кривых связано с условиями проведения опыта. Оптимальных условий полярографирования расплавов, при которых не получалось бы максимумов, пока не найдено.

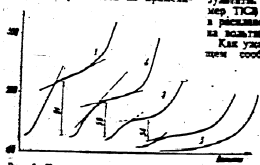


Рис. 5. Полярограммы $CuSO_4$ в расплаве через 1, 2, 8, 14 и 26 мин. после внесения навески

При полярографировании расплавов особую роль играют химические процессы. Полярографируя во времени расплав KNO_3 с $CuSO_4$, наблюдаем постепенное уменьшение волны меди, которая через 30—40 минут исчезает совершенно. Полярограммы, иллюстрирующие этот процесс, приведены на рис. 5. Все кривые сняты при постоянной скорости барботажа (один пузырек в 0,6 сек.), температуре 360° и чувствительности 1/500. Первая из кривых снята через одну минуту после введения $CuSO_4$ в расплавленную KNO_3, вторая через 3 мин., третья через 8, четвертая через 14, пятая через 26 мин. На последней полярограмме волны меди не наблюдается. При попытке полярографировать с чувствительностью 1/10—1/20 волна меди отсутствовала. На стенках тигля оставался темный осадок CuO, и самый расплав после выливания приобретал темную окраску в зависимости от концентрации $CuSO_4$. Полярограммы солей меди должны сниматься сразу же после внесения соли в расплав. Такой способ полярографирования, как это будет показано ниже, дает весьма удовлетворительные результаты. Некоторые соли (например, ТКЗ) вообще не растворяются в расплаве KNO_3 и не дают волны на вольтамперной кривой.

Как уже упоминалось в предыдущем сообщении, полярография с твердыми электродами дает наилучшие результаты для ионов с потенциалом восстановления до одного вольта. Ионы, восстанавливающиеся при более высоком потенциале, дают на вольт-амперных кривых очень нечеткие волны. В расплавах можно обнаружить полярографическим путем не только катионы, но и анионы. На рис. 6 приведены две полярограммы: *1* — полярограмма расплава 0,051 г Na_3PO_4 на фоне 50 г KNO_3, *2* — полярограмма того же расплава, но после добавления $Ba(NO_3)_2$. Появившаяся на первой полярограмме волна фосфат-иона после добавления $Ba(NO_3)_2$ почти исчезает. Расплав при этом становится молочно-белым, очевидно вследствие образования мало растворимого фосфата бария. Этот опыт показывает возможность количественного определения некоторых ионов в расплаве по методу вольт-амперного титрования. Однако, этот вопрос в первой серии наших работ специально не исследовался.

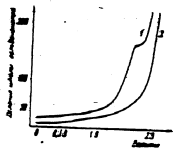


Рис. 6. Полярограммы расплава Na_3PO_4 в KNO_3 (1) и того же расплава после добавления $Ba(NO_3)_2$ (2)

Так как при работе с расплавами выражение концентрации в молях на литр лишено смысла, было принято выражение концентрации в мольных дробях. Так как плотность KNO_3 значительно превышает плотность добавляемой соли, концентрация без особой ошибки может измеряться по формуле:

$$C = \frac{m_{соли}}{M_{KNO_3}},$$

где *m* — число грамм-молей соответствующего вещества.

На рис. 7 приведены полярограммы расплавов KNO_3 с различными добавками $CdCl_2$. Как видно из полярограмм с увеличением концентрации волны значительно возрастает, но вместе с этим определение высоты волны, как это бывает часто в полярографировании растворов, становится более затруднительным.

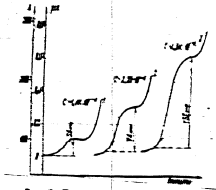


Рис. 7. Полярограммы расплава KNO_3 с различными добавками $CdCl_2$

Между высотой волны и концентрацией существует прямолинейная зависимость, приведенная на рис. 8.

При съемке калибровочной кривой в расплав 50 г при температуре 360° и чувствительности гальванометра 1:1000 спускались электроды и после 3-минутной выдержки в расплав вводились навески $CdCl_2$. Скорость барботажа устанавливалась один пузырек в 0,6—0,5 сек. Через 3 мин. после введения навески расплав полярографировался, затем вводились новые навески и определялись новые высоты волны. Как видно из рис. 8, в области малых концентраций между высотой

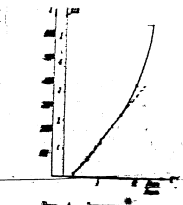


Рис. 8. Зависимость между высотой волны и концентрацией для $CdCl_2$

волны и концентрацией существует прямолинейная зависимость (пунктир), которая с ростом концентрации в сторону увеличения высот волн. Такой ход калибровочной кривой отличается от обычно встречающихся при полярографии растворов.

В первой серии опытов нами была снята калибровочная кривая для $CuSO_4$ (рис. 9). Съемка высоты волны производилась сразу же после внесения навески в расплав. Для съемки новых концентраций или брались новые расплавы KNO_3, или же расплав по чистой перешел навеской выдерживался в течение 30—40 мин. в печи — до перехода $CuSO_4$ в CuO. Оба метода съемки полярограмм дали одинаковые результаты. Как и для $CdCl_2$, в области низких концентраций существует прямолинейная зависимость между высотой волны и концентрацией (пунктир на рис. 9), переходящая затем в криволинейную.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

В первой серии опытов кроме KNO_3 в качестве фона был исследован также $KHSO_4$, переходящий при сплавлении в $K_2S_2O_7$. При этом ни волны меди, ни волны никеля, несмотря на применение высоких чувствительностей (1:10—1:50), обнаружить не удается.

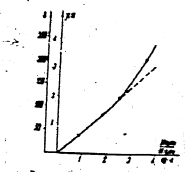


Рис. 9. Зависимость между высотой волны и концентрацией для $CuSO_4$

На рис. 10 приведены полярограммы: *1* — чистого $K_2S_2O_7$ при температуре 360°, *2* — после добавки 0,020 г $CuSO_4$, *3* — после добавки 0,025 г $NiSO_4$.

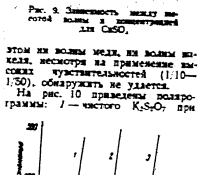


Рис. 10. Полярограммы $K_2S_2O_7$ (1), того же расплава после добавки $CuSO_4$ (2) и $NiSO_4$ (3)

Несмотря на значительную концентрацию анализируемых солей, волны на полярограммах отсутствуют. Особенно интересным является то, что из расплава $K_2S_2O_7$ выделения CuO и NiO не происходит. Расплав в случае меди имеет характерную голубую окраску, которая сохраняется без потемнения достаточно долгое время, разложение соли на оксиды не происходит. Очевидно, в данном случае причиною отсутствия в расплаве ионов меди и никеля является либо малая диссоциация соли $CuSO_4$ в этом расплаве, либо образование очень стойких комплексов с $K_2S_2O_7$, которые не восстанавливаются на катоде. При добавлении в этот расплав KNO_3 волна меди появляется, но остается очень неустойчивой, так как KNO_3 быстро реагирует с выделением NO_2, после чего волна меди снова исчезает. После этого в расплаве можно обнаружить некоторое количество CuO в виде темного осадка.

Выводы

1. В работе исследовано применение твердого нихромового электрода к анализу расплавов.

2. Показана возможность полярографирования расплавов и исследования кинетики разложения некоторых солей в расплавах.

3. Обнаружено уменьшение некоторых волн при добавлении в расплав ионов, дающих с полярографируемым ионом мало-диссоциированные, не растворимые в расплаве осадки ($Ba_3(PO_4)_2$ в KNO_3).

4. Обнаружена малая растворимость некоторых солей и окислов в основном фоне и отсутствие в нем ионов этих солей при насыщении ими расплава ($TlCl$, CuO, NiO в KNO_3).

5. Установлена возможность отсутствия диссоциации на ионы при хорошей растворимости солей в основном фоне ($CuSO_4$ и $NiSO_4$ в $K_2S_2O_7$).

Д. П. ЗОСИМОВИЧ, В. А. ШИЛИРЕНКО и Р. С. ХЛЕБОВИЧ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В КАДМИИ, ОСНОВАННОЕ НА СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ СПЛАВОВ

(Институт общей и неорганической химии АН УССР)

Существующие методы определения содержания цинка в кадмии весьма длительны и трудоемки, причем разделение этих металлов сложно и сопряжено с большим расходом реактивов. Этих недостатков лишен предлагаемый нами метод селективного растворения сплава, заключающийся в обработке его смесью[1] определенным количеством кислоты или сулемы в щелочной среде. При этом цинк переходит в раствор в виде цинкита; некоторое количество кадмия, также переходящее в раствор под действием избытка щелочной кислоты, обнаружит осадок гидроокиси.

Полученная жидкость, после ее отделения от нерастворенного кадмия и осадков, содержит весь цинк, находившийся во взятой навеске сплава и незначительное количество кадмия, соответствующее произведению растворимости его гидроокиси в щелочной среде.

Селективное растворение сплава

В широкую пробирку помещают 1 г исследуемого кадмиевого сплава, 0,5 мл очищенной ртути, 5 мл 10-н. раствора KOH и около 0,1 г кадмиевой[1], которая быстро теряет вследствие образования амальгамы ртуть.

Пробирку встряхивают в кипящую водяную баню, закрепляя в вертикальном положении — с помощью штатива, и вводят в нее стеклянную мешалку, приводимую электромотором со скоростью 1500 об/мин. Перед пуском мешалки содержимое пробирки необходимо прогреть в течение некоторого времени, чтобы сплав растворился в ртути, после чего продолжают нагревание в течение часа при непрерывном энергичном вращении мешалки. Уже через 15—20 мин. наступает осветление раствора. Вместо черного осадка закиси ртути появляется белый осадок гидроокиси кадмия, что свидетельствует о достаточном количестве кадмиевой для перевода всего цинка в раствор.

После часового перемешивания жидкость отфильтровывают в мерную колбу на 50 мл, промывая пробирку с кадмиевой дистиллированной водой, сливаемой через тот же фильтр. Затем в колбочку вливают 5-5 г хлористого аммония и объем доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор, содержащий весь цинк и очень мало кадмия, подвергают полярографированию. При этом, хотя содержание цинка[1] в довольно большом материале не сильнее кадмия на высоту волны цинка, все же не рекомендуется применять концентрацию ее более 1-н.

Для удаления кислорода, мешающего полярографированию цинка, применяют добавление в раствор кристаллического сульфита натрия, пропускание водорода или кипячение растворов. Мы предпочитали освобождаться от кислорода путем создания вакуума до начинающегося кипения жидкости.

На рис. 1 изображена схема применяемой нами для полярографирования аппаратуры. Измерительная часть представляет простейшую схему вакуумного полярографа, состоящую из прецизионной бюретки *Б* с ртутной потенциометрической проволокой, приводимого в движение синхронным мотором. На конец проволоки с помощью вакуум-затвора *Лс* и реостата *Р* создается

[1] 0,1 г кадмиевой эквивалентно 0,154 г цинка, т. е. этого количества достаточно, если содержание цинка в навеске кадмия не превышает 1%. В противном случае количество кадмиевой необходимо соответственно увеличивать.

[1] Химическая лаборатория, IX, 638 (1940).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

напряжение точно в 4 в, что контролируется потенциометром. При вращении барабана по потенциометрической проволоке скользит контактное колесико, подающее на полярографируемый раствор возрастающее напряжение. Сила протекающего при этом тока измеряется с помощью зеркального гальванометра *Г*, к которому подключены магазины сопротивлений для регулирования его чувствительности и успокоенности.

Полярографируемый раствор помещается в сосудике *А*, через верхнее отверстие которого вставлен капельный электрод. Нижнее отверстие служит для спуска раствора и ртути. Одно из боковых отверстий присоединено через каллеизолятель *КУ* и трехходовой кран *К* к вакуум-насосу. Второе отверстие с расширением *Д*, в которое входит один конец электролитического ключа и небольшая воронка *Б* для наливания раствора. Концы электролитического ключа закрыты прилаженными пористыми стеклянными пластинками. Он заполнен раствором хлористого калия и электролитическая соединяет капельный электрод с каломельным через промежуточную воронку *В*, также содержащую раствор хлористого калия, в которую входит конец капельной воронки. Чтобы избежать загрязнения электролитического ключа в промежуточной воронке испытуемым раствором, после каждого определения отливают при помощи воронки

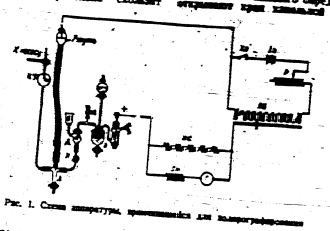


Рис. 1. Схема аппаратуры, применяемая для полярографирования

и пропускают некоторое количество раствора хлористого калия через электролитический ключ.

Испытуемый раствор выливают через воронку *Б* в количестве, достаточном для заполнения сосудика *А* и расширения *Д*. Для удаления растворенного воздуха раствор из расширения *Д* отсасывают в трубку каллеизолятеля *КУ*, оставляя лишь небольшое его количество над краном *К* в качестве жидкостного затвора для предупреждения попадания воздуха. Трехходовой кран ставят на соединение с вакуум-насосом, причем жидкость всасывает от выделения растворенных газов. Для облегчения их удаления сосуд полезно продувать струей горячей воды из промывалки. Менее чем через минуту раствор можно считать освобожденным от кислорода. Поворачиванием трехходового крана в прибор впускают воздух и насос выключают. Кран *К* поворачивают на соединение с электролитическим ключом, причем жидкость вновь заполняет расширение *Д*. После этого к капельному и каломельному электродам подключают измерительную часть установки и снимают полярографическую кривую.

Следует отметить, что растворы, выливаемые в сосудик для полярографирования, должны в течение двух часов после анализирования к последующему уничтожению выгружены, не обнаруживали при снятии полярограммы наличия кислорода. Этим обстоятельством, а также хорошей устойчивостью и воспроизводимостью результатов, доказывается полное удаление кислорода применяемым вакуумом. На пропускание кислорода в течение 30 мин., на добавление сульфита натрия на длительность стадии дорожных результатов, как описанный выше метод вакуумирования.

Особенностью примененной нами установки является специальное устройство для соединения полного гальванометра, состоящее из реле, цепь которого, включенная отдельный источник тока, замыкается на короткое время при каждом обороте потенциометрического барабана. При этом замыкание реле срабатывает и специальный приспособлением производит удар по капельному электроду, стряхивая с него образующуюся каплю ртути. Одновременно с этим производится отсчет показаний гальванометра, что выполняется, таким образом, через каждый оборот барабана, т. е. через определенные промежутки времени 4,3 сек., соответствующие изменению напряжения в 0,050 в. Снятие кривой от 0 до 2 в производит за 7 мин. и включает 100 отсчетов. Практически можно ограничиваться меньшим участком кривых, включающим приблизительно до 50 отсчетов.

Чтобы по высоте волны, получаемой на полярографической кривой для испытуемого раствора, можно было определить количество в нем ионов, необходимо произвести градуировку аппаратуры по растворам с известным содержанием этого металла. Найденная высота волны должна быть уменьшена на величину, получаемую в глухих опытах, т. е. с каплями, не содержащими ионов. Эта величина в нашей системе составляет 1,0—1,3 деления шкалы гальванометра, что соответствует около 0,1 мг ионов, помещенному, присутствующего в применяемых реактивах.

В наших опытах подтверждалась точная пропорциональность между высотой волны и концентрацией ионов в растворе. Поэтому для каждой градуировки аппаратуры и проверки ее воспроизводимости можно ограничиться приготовлением раствора ионов лишь одной концентрации.

Чувствительность полярографических методов, как известно, очень высока. Однако в наших опытах она была ограничена ионами в глухих опытах небольшой волны, соответствующей ионам, вследствие чего наименьшее его количество, которое можно было определено, составляло 0,1 мг.

Точность метода определяется в основном точностью полярографирования. Отклонения в различных определениях обычно не превышали 3% относительных, при объемном содержании ионов во взятой навеске выше 3 мг.

Для проверки полноты извлечения ионов из ионообменных при обработке их 10-н. раствором KOH, после первого выщелачивания, аналогичных во многих опытах подвергалось вторично такой же обработке, причем высота волны при полярографировании этих вторичных растворов получалась такой же, как и в глухих опытах. Это указывало на полноту извлечения ионов при первом выщелачивании.

Чтобы выяснить, не происходит ли абсорбция ионов, уже находящегося в щелочном растворе, осадком гидроокиси ионов, был проведен ряд опытов, при которых ионы из одного и того же щелочного раствора ионов, приготовленных совершенно одинаковым образом для растворов для полярографирования, с той лишь разницей, что исходный раствор одного из них увеличивались в течение часа с ионообменной колонкой к большим или меньшим количеством введенной каломели. Сравнительное полярографирование таких параллельно приготовленных растворов показало,

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

что осадок гидроокиси цинка действительно увлекает из раствора цинк. Однако это явление значительно образом сказывается на результатах только в случае образования большого осадка гидроокиси цинка.

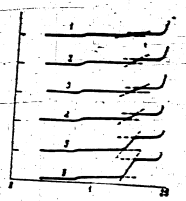


Рис. 2. 1 — глухой опыт; 2 — введено 0,11 мг Zn; найдено 0,10 мг Zn; 3 — введено 0,13 мг Zn; найдено 0,09 мг Zn; 4 — введено 0,16 мг Zn; найдено 0,15 мг Zn; 5 — введено 0,43 мг Zn; найдено 0,38 мг Zn; 6 — введено 0,78 мг Zn; найдено 0,85 мг Zn

т. е. при введении значительных количеств (0,5 г) каломели и лишь при малом содержании цинка. Если же каломели брать не более 0,1 г, тогда отклонения, вызываемые этим обстоятельством, не превышают отклонений, вообще получающихся при полярографических определениях, даже и в тех случаях, когда присутствует всего несколько десятых миллиграмма цинка. Этот вывод подтверждается полярографическим определением цинка в сплаве с ртутью. Сопоставление полярографических кривых приведено на рис. 2. Они показывают предельный предельного тока в 6-ти случаях.

Для характеризования результатов, полученных при обычном содержании цинка, приведены в таблице данные по анализу по сравнению электрического количества.

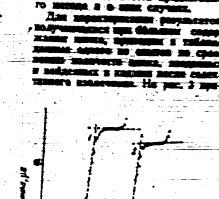


Рис. 3. Полярограммы цинка

На рис. 3 приведены соответствующие полярографические кривые в виде точек, каждая из которых представляет непосредственный отсчет показаний гальванометра в момент отрыва капли.

№ кривых на рис. 3	Характеристика раствора	Высота волны, мм	Отношение высоты к высоте волны, %	Отношение высоты к высоте волны, %
1	Стандартный раствор, содержащий в 50 мл 30 мг цинка в виде сульфата	12,7	—	—
2	Раствор, полученный при селективном выделении цинка из 5 г одного образца цинка	11,7	0,35	0,34
3	То же, из другого образца цинка	4,7	0,21	0,22

Ртуть, растворенная на выделение примесей цинка, должна выдерживаться регенерации. Для этого амальгаму длительно размешивают с разбавленной в отношении 1:5 азотной кислотой, меняя кислоту до тех пор, пока в ней не будет устойчиво присутствовать лишь ртуть. После этого ртуть промывают дистиллированной водой, пропускают ее для добавочной очистки и осушения через воронку с подкисленным раствором хлоргидрата.

Ртуть, растворенная на выделение примесей цинка, должна выдерживаться регенерации. Для этого амальгаму длительно размешивают с разбавленной в отношении 1:5 азотной кислотой, меняя кислоту до тех пор, пока в ней не будет устойчиво присутствовать лишь ртуть. После этого ртуть промывают дистиллированной водой, пропускают ее для добавочной очистки и осушения через воронку с подкисленным раствором хлоргидрата.

Выводы

Предложен новый метод определения содержания цинка в сплавах, основанный на селективном растворении металлов. Для проведения анализа необходимо 1,5—2 часа.

При навеске анализируемого сплава в 5 г, цинк может быть определен в количестве до 0,1 мг., что составляет 0,002 %.

З. С. МУЛИНА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ЛЕГКИХ СПЛАВАХ

(Всесоюзный институт авиационных материалов)

В химической лаборатории ВИАМ, с 1940 г. для определения меди в алюминиевых и магниевых сплавах с успехом применяется полярографический метод.

При определении используется аммиачный фон, содержащий 100 г сульфита натрия в 100 мл 25 %-ного аммиака в литре воды (так называемый основной раствор).

Восстановление меди протекает в две ступени: при потенциале —0,34 (Cu^{+2} — Cu^{+}) и при потенциале — 0,54 (Cu^{+} — Cu).

Согласно этой методике, навеску алюминиевого сплава от 0,1 г и более растворяют в 5—20 мл соляной кислоты (1:1) и после добавления 3 капель азотной кислоты (1,4) выпаривают досуха. Остаток смачивают 2 мл соляной кислоты (1:1) и 20 мл воды, нагревают до растворения солей; жидкость переливают в мерную колбу емкостью 100—250 мл, прибавляют аммиак до щелочной реакции и затем разбавляют основным раствором до метки. После тщательного отстаивания аликвотную часть жидкости в электролизер, добавляют 10 капель 1 %-ного раствора столярного клея и полярографируют. Для вычисления содержания меди снимают такую же навеску сплава-утяжки растворяют в соляной кислоте и с полученным раствором проводят вышеописанные операции.

Если a — процентное содержание меди в утяжке, h — высота полярографической волны для утяжки в мм, h_1 — высота полярографической волны для анализируемого сплава в мм, то процентное содержание меди в анализируемом образце может быть вычислено по формуле:

$$\frac{a \cdot h_1}{h}.$$

Результаты сравнительных испытаний приведены в табл. 1.

Дальнейшие испытания были выполнены на фоне 12,5 %-ного аммиака с добавлением 10 капель 1 %-ного раствора столярного клея и 3 мл 25 %-ного раствора сульфита натрия. Выполнение анализа было аналогично вышеописанному, результаты представлены в табл. 2.

В присутствии осадка гидратов результаты анализа тождественны с полученными при отделении этих гидратов. Испытания показали, что аммиачный фон может быть исполь-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Таблица 1

Определение меди на фоне аммиачного раствора с аммиачными солями

Определено меди, %		Определено меди, %		Определено меди, %	
полярографическое	электрическое				
1,13 1,08 1,08	1,16 1,16 1,13	0,97 1,13	0,98 0,98 1,00	0,93 0,93 0,93	1,16 0,98 0,98

зовая для определения меди при содержании ее от 0,10% и более.

При меньшем содержании меди и при использовании в качестве фона раствора аммиака, целесообразно предварительно добавлять лимонную или винную кислоты или их соли. При отсутствии лимонной кислоты медь может быть предварительно осаждена сернистым натрием из щелочного раствора[1]. В таких сильных кислотах могут быть проведены быстрее, если применять также кислые фоны, описание которых приводится ниже.

Надо отметить, что с применением полярографического метода значительно повышается производительность труда аналитика, особенно при работе с вышеуказанным ходом (наиболее медленный элемент — агар-агаровый ключом). За восьмичасовой рабочий день может быть выполнено до ста определений.

После проверки аммиачных фонов для определения меди было предварительно экспериментировано с рекомендованным Кольтгофом[2] аммиачным фоном, при котором сначала происходит восстановление ионов, а затем медь при потенциалах от +0,30 до —0,35 в.

Принятая методика заключается в следующем. 0,1—0,5 г анализируемого сплава растворяют в 10 мл 30%-ного раствора азотного натрия, добавляют 20 мл азотной кислоты (1:1), жидкость переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают 10 мл раствора в электролизер, добавляют 10 капель 1%-ного раствора столярного клея, удаляют кислород продуванием азота в течение 15 мин, и затем подвергают полярографированию. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 2

Определение меди из соотношения растворов

Определено меди, %	
полярографическое	электрическое
4,20 1,09 1,78 0,44 0,47 0,08 4,91	4,41 1,14 1,86 1,08 0,50 0,09 4,85 4,85

Наши испытания показали, что при соотношениях Fe:Cu, равном 1:1 или 1:2, возможно определение меди из одной навески как меди, так и железа.

В дополнение к проделанному исследованию был проверен основной раствор, содержащий лимонную кислоту и одной нормальности по гидроксиламину, отличающийся 0,5-молярной (pH = 4). Этот фон рекомендуют Рик и Гаммитт[1] для определения меди в виде растений вместо основного фона аммиачного. Испытания указанного фона проведены на медных металлических сплавах и аммиачных сплавах, причем сначала предварительно восстановлялось солянокислым гидроксиламином. Методика испытания следующая: 0,1—1 г аммиачного сплава растворяют в 5—10 мл соляной кислоты (1:1), для окисления добавляют азотную кислоту (1,4) и выпаривают жидкость почти досуха. Остаток смачивают 2—3 мл соляной кислоты (1:1) и 30 мл воды, из растворения жидкость переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. От полученного раствора отбирают 10 мл, добавляют 5 капель 3%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, разводят до кипения, сливают в стаканчик и пропускают в электролизер с 20 мл основного раствора фона.

После добавления 10 капель 1%-ного раствора столярного клея и продувания азота в течение 15 мин, записывают кривые меди. Полученные результаты приведены в табл. 4.

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., v. 17, № 10, p. 615 (1945).

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., v. 17, № 10, p. 615 (1945).

Для определения меди в аммиачных сплавах используют 10%-ный и 25%-ный растворы аммиака. После растворения 0,5—1 г сплава в соляной кислоте (1:1) и последующего добавления азотной кислоты (1:1) жидкость переводят в мерную колбу емкостью 100 мл. Для удаления аммиачных добавляют 5—10 мл 25%-ного раствора лимонной кислоты и 4—6 г углекислого аммония, предварительно растворенного в воде. Весь объем должен быть равен примерно 50 мл, остальные 50 мл до метки доливают 10%-ным или 25%-ным растворами аммиака. После перемешивания отбирают 10 мл раствора, добавляют 10 капель 1%-ного раствора столярного клея и полярографируют.

Для определения меди в аммиачных сплавах на фоне азотной кислоты 0,5—3 г сплава растворяют в 30 мл азотной кислоты (1:1), жидкость переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Для полярографирования отбирают 10 мл раствора, добавляют 5 капель 1%-ного раствора клея и удаляют кислород, вновь снимают полярограмму. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 3

Определение меди из соотношения растворов

Определено меди, %	
полярографическое	электрическое
1,79 1,28	1,09 1,28

Таблица 4

Определение меди в аммиачных сплавах (фон — лимонно-аммиачная смесь)

Определено меди, %	
полярографическое	электрическое
0,41 0,25 0,06	0,44 0,26 0,08

Таблица 5

Определение меди в аммиачных сплавах

Определено меди, %			
	полярографическое		
	в аммиачной среде	в аммиачной среде	фон — азотная кислота
0,41 0,25 0,06	0,44 0,26 0,08	0,46 0,24 0,07	0,44 0,23 0,065

Выводы

На основании проведенных испытаний следует отметить, что метод определения меди на аммиачном фоне может быть рекомендован к применению для массовых и арбитражных анализов.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Метод Кольтгофа позволяет получить весьма точные результаты содержания меди и по своей продолжительности приближается к усовершенным методам.

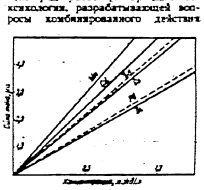
При выполнении арбитражных анализов, при содержании меди от 0,05 до 0,10%, должны быть применены методы без отделения меди от других элементов. В подобных случаях могут быть использованы кинетический фон с добавлением цитратов и тартратов, метод Кольтгофа и сходный с ним метод Рида и Гельдшмидта.

Выполнение последних двух методов требует присутствия полярографа или хотя бы наличия растворов и особой проверки основного фона на присутствие посторонних элементов и внесения синтетических поправок на «остаточный ток».

Н. Я. Хлопин

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ

При санитарно-химических исследованиях полярографический метод может оказаться весьма полезным для определения малых концентраций токсических веществ в атмосфере, обнаружение которых обычными химическими методами требует поглощения значительных объемов исследуемого воздуха. Применению полярографического метода к определению токсических веществ, содержащихся в атмосфере, посвящен ряд работ [1—3]. Для токсикологии, разрабатывающей вопросы комбинированного действия различных веществ, важно также определение не одного какого-либо компонента исследуемой среды, а возможно большего числа составляющих. Для этой цели удобен в качестве фона 30%-ный раствор хлористого кальция, дающий возможность значительно упростить полярографическое определение ряда одновременно присутствующих в растворе катионов.



Зависимость диффузионного тока от концентрации металлов на фоне 30%-ного раствора хлористого кальция

На этом фоне потенциал полуволны в интервале pH 4,5—6,0 по отношению к насыщенному каломельному электроду равен: для висмута — 0,18 в, меди — 0,28 в, олова — 0,42 в, свинца — 0,48 в, кадмия — 0,66 в, никеля — 0,86 в, цинка — 1,04 в, железа двухвалентного — 1,3 в, марганца — 1,44 в и для алюминия — 1,66 в. При повышении pH до 6,5—7,0 олово, алюминий и железо на капельном ртутном катоде не восстанавливаются, что дает возможность определять свинец в присутствии олова.

Высокая концентрация электролита делает влияние удаление кислорода из раствора. Полярографические волны висмута, свинца, кадмия, цинка и марганца хорошо выражены и удобны для измерения. Волна меди иногда имеет незначительный максимум, который сдвигает до диффузионного тока, благодаря чему высота волны может быть хорошо измерена. Кроме того, этот максимум может быть ликвидирован введением 0,01% желатины.

Таблица 1

Данные для построения калибровочных графиков

Металлы	Концентрация, экв/л					
	0,06	0,04	0,12	1,0	1,5	
	Диффузионный ток, μA					
Bi^{+3}	0,72	1,10	1,48	3,40	4,62	
Cu^{+2}	1,08	1,17	1,26	4,24	4,68	
Pb^{+2}	0,78	1,17	1,56	4,13	4,68	
Cd^{+2}	1,56	2,08	2,34	4,68	7,02	
Zn^{+2}	1,11	1,53	1,94	4,45	6,08	
Mn^{+2}	1,40	2,08	4,03	5,46	8,06	

В табл. 1 приведены данные, позволяющие построить калибровочный график для висмута, меди, свинца, кадмия, цинка и марганца, в виде рисунка показана линейная зависимость диффузионного тока от их концентрации.

Величина коэффициента диффузии D в присутствии данного регулируемого фона, вычисленная по уравнению Ильковича, для висмута и свинца равна $0{,}13 \cdot 10^{-4}$, для меди и цинка $0{,}25 \cdot 10^{-4}$, для кадмия $0{,}33 \cdot 10^{-4}$ и для марганца $0{,}48 \cdot 10^{-4}$.

Работа выполнялась на полярографе Украинского института редких металлов, модель № 6 1939 г.

Для исследования определенных веществ применяли чистую гигроскопическую вату в количестве 1—1,5 г. Ватный тампон был помещен в длинное тонкое обрезок, чтобы длина ватного столба была около 4 см, а сопротивление 25 мм рт. ст. при объемной скорости 15 л/мин. Гигроскопическая вата и бумажные фильтры должны быть проверены в условиях анализа на отсутствие полярографических волн при потенциалах восстановления определяемых веществ.

Задерживаемую металлическую пыль растворяют в 2-н. азотной кислоте. При использовании каждой гигроскопической ваты выжимают и обрабатывают в фарфоровой чашке в течение 15 мин. 2-н. азотной кислотой, взятой в количестве 15 мл. Затем вату переносят на воронку, немного увлажняют стеклянной палочкой и промывают пять раз 2-н. азотной кислотой, беря каждый раз по 2 мл. После этого вату отжимают стеклянной палочкой, промывают 5—7 раз дистиллированной водой и еще раз отжимают.

Азотнокислый раствор в промывных водах доуда выпаривают на водяной бане, сухой остаток оставляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, вновь выпаривают досуха и прокаливают в муфеле в течение часа при температуре, не превышающей 400—450°. Охлажденный прокаленный остаток обрабатывают 2 мл соляной кислоты (1,19). Так как при этом возможно частичное образование основных солей висмута в виде, которые не восстанавливаются на капельном ртутном катоде, то рекомендуется еще раз обработать остаток разбавленной (1:1) соляной кислотой — добавляем 0,5 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. Солянокислый раствор выпаривают на водяной бане,

Таблица 2

Результаты полярографического анализа аэрозолей металлов в воздухе

№ опыта	Концентрация металла в экв/л воздуха	
	Zn	Pb
	Воздух заводов	
1	100	—
2	9	—
3	17	110
4	20	—
5	300	—
6	26	—
7	170	68
8	23	—
9*	20,7	84
	Воздух квартиры	
10	24	—
11	28	—
12	Не обнаружено	
13	112	—

* Кроме цинка и свинца найдены еще медь и марганец.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Таблица 3

Анализы летучих дымов в производственных условиях цехов

Место отбора пробы	Длительность отбора, мин	Содержание металлов, мг/м³			
		Zn	Pb	Cd	Cu
Завод А, цех III					
У наружного горна (дымник)	5,5	15	0,300	0,150	—
У горна	1,0	25,6	0,570	0,300	0,300
У горна	1,0	32,4	0,407	1,300	0,100
Фарфоровое отделение	5,0	3,2	0,115	0,004	0,040
Фарфоровое отделение	5,0	3,2	0,100	—	0,040
Завод Б, цех 2					
Оцинковочное отделение	0,5	0,15	—	—	0,027
Оцинковочное отделение	0,5	0,01	—	—	—
Завод Б, цех 5					
Разливка литья	1,2	19,0	—	—	0,450
Разливка литья	1,2	22,5	—	—	0,450

сухой остаток извлекают точно отмеренным объемом 30%-ного раствора хлористого кальция и полярографируют.

Практическая проверка полярографического определения токсических аэрозолей металлов при их одновременном присутствии была сначала произведена на искусственных смесях, после чего был выполнен анализ дыма в производственных условиях литейных цехов и атмосферных загрязнений в районе металлургических заводов. В последнем случае были использованы осадки копоти на бумажных фильтрах, полученные проф. В. А. Рязановым. Часть экспериментальных результатов приведена в табл. 2 и 3.

Известный интерес с санитарно-гигиенической точки зрения представляет сопоставление (табл. 2) результатов одновременного отбора в октябре проб воздуха, непосредственно на улице (опыт № 1) и внутри жилого помещения (опыт № 10), характеризующее возможность проникания аэрозолей в жилые помещения даже при плотно закрытых дверях и окнах.

Данные табл. 3 позволяют судить о составе и концентрации дыма в производственных условиях.

Выводы

Показана возможность применения полярографического метода к определению малых концентраций металлов в воздухе. Установлено, что 30%-ный раствор хлористого кальция является весьма удобным фоном, позволяющим осуществлять полярографическое определение висмута, свинца, меди, кадмия, цинка и марганца без предварительного их разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова, Кроткус и Губанова, Химический и микрохимический методы анализа воздуха, ин. 2. Ленинградский институт охраны труда (1937).

2. Фейгл, Шрекк и Брауэр, U. S. Bureau of Mines R. I. 3630 (1942).

3. Штаудингер, J. Ind. Hygiene a. Toxicology 27, 6, 171 (1945).

Ю. Ю. БУРМЫ и Н. А. ФЕЛЬКЕРЗОН

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОЛИТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сообщение III[1]

(Государственный институт цветных металлов)

Нашим предыдущим исследованием [1] показано, что при помощи катионитов можно произвести количественное хлорирование алифатических металлов (отделение их от ионов и их алифатических металлов). В настоящей работе мы исследовали возможность применения этого метода для практического разделения некоторых смесей. Кроме того были изучены методы разделения, основанные на возможности перевода того или иного элемента из катионов в анионы, изменения его валентность или сжигания в соответствующие комплексные соединения. Были исследованы также некоторые разделения с применением анионитной обменной массы вместо катионитной.

Экспериментальная часть раздела «Катионный обмен» производилась с сульфорезорциновым катионитом, изготовленным нами, и фенолитом, полученным из Германии, фабричная марка вофатит Р.

Нужно отметить, что при работе с сульфорезорциновым катионитом, изготовленным по прописи А. С. Сахарова, мы часто не получали воспроизводимых результатов. При определении качества катионита по методу Гриссбаха [2] оказалось, что отдельные образцы его имеют разную обменную способность. Так как прописи А. С. Сахарова не дает точных условий синтеза, нам пришлось провести несколько опытов для уточнения воспроизводимости формалина и времени сушки. Оказалось, что обменная способность полученного катионита сильно зависит от этих факторов. По нашим данным, оптимальными условиями являются: избыток формалина не больше 10% и время сушки при 110° — 6 час.

Повидимому, трудность получения воспроизводимых результатов связана с неоднородностью катионита, когда его изготовляют небольшими порциями в лаборатории.

Кривые титрования, представленные на рис. 1, показывают, что обменная способность вофатита Р на

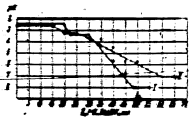


Рис. 1. Кривые титрования различных катионитов:
1 — сульфорезорцин, II — вофатит Р.

25% выше, чем у сульфорезорцинового катионита при тех значениях pH, при которых большей частью приходится работать. Отдельно приготовление этого катионита в больших количествах в заводских условиях обеспечивает большую его однородность, вследствие чего результаты получаются воспроизводимыми.

Исследования раздела «Анионный обмен» проведены с двумя типами катионита — гуанидиновым, изготовленным по прописи А. С. Сахарова.

Прибор и техника работы описаны в первом сообщении и применены как для катионного, так и для анионного обмена.

Регенерация катионита, т. е. извлечение из него поглощенного анионом, производилась раствором соды или едкого натра и последующим промыванием водой до нейтральной реакции фильтрата.

[1] Сообщения I и II см. Заводская лаборатория XIII, 4 и 6 (1947).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

КАТИОНИТНЫЕ ОБМЕНЫ

Отделение амфотерных металлов от металлов, образующих основные гидроокиси

В растворе соли амфотерного металла последний находится как в виде катиона, так и в виде анионов:

$$Me^{n+} + 3OH^- \rightleftarrows Me(OH)_3 \rightleftarrows MeO_3^{-3} + 3H^+.$$

Очевидно, что концентрация ионов водорода существенно влияет на сдвиг равновесия, и при избытке их бо́льшая часть амфотерного металла будет присутствовать в форме катиона, при избытке ионов гидроксила — в форме аниона.

Поэтому при пропускании кислого раствора амфотерного металла через катионит металл поглощается, а при последующей обработке этого катионита раствором щелочи металл снова переходит в раствор в форме аниона. Этим свойством амфотерных металлов при катионном обмене мы воспользовались для отделения их от металлов, образующих только основные гидроокиси. Схема разделения следующая: кислый раствор обоих металлов пропускается через катионит — оба металла поглощаются; катионит обрабатывается раствором щелочи — амфотерный металл в форме аниона переходит в раствор, другой металл остается в катионите.

Отделение амфотерных металлов от металлов, образующих основные гидроокиси, описано в сообщении I.

Отделение алюминия и железа от железа

На основании изложенных ранее условий поглощения алюминия и железа катионитом и элюирования их из него, мы исследовали принципиальную выбираемой схемы для отделения железа и алюминия от железа.

Поглощение катионитом производили в слабокислом растворе (pH = 2,5—3,5) и при соотношении металлов друг к другу 1:1. Катионит предварительно насыщался NH_4^+-ионами.

Полное поглощение обоих катионов достигалось лишь при многократном фильтровании — 2—3 или даже 5 раз. Обработка катионита 5%-ным раствором едкого натра совершенно не переводила железо в раствор, в то время как ионы алюминия переходили полностью. Алюминий переходит в раствор значительно легче железа. При одном и том же количестве катионита для полного извлечения алюминия требуется 50 мл 5%-ного раствора едкого натра, а для полного извлечения железа необходимо 300 мл того же раствора. Результаты мы применяем (табл. 1) пользуемся полное отделение железа. Изучаемая схема значительно удобнее обычного разделения щелочью.

Таблица 1

Отделение железа и алюминия от железа NH_4^+-катионитом (анфотит Р—10 г)

Исходный раствор смешанных, мг			pH исходного раствора	Время фильтрования, мин	В фильтрате найдено, мг			Извлечено из раствора раствором щелочи, мг			Общая длительность выделения, мин, включительно
Zn	Al	Fe			Zn	Al	Fe	Zn	Al	Fe	
5,0	—	5,6	2,3	3	0,04—0,07	—	Следы	4,93; 4,93; 4,89	—	Следы	200
—	10,0	10,0	2,2	3	—	0,1—0,3	2,2; 1,5; 2,3	—	9,87; 9,85; 9,80	Следы	30
—	10,0	10,0	2,2	5	—	0,01—0,04	Следы	—	9,72; 9,85; 9,85	Следы	30

Таблица 2

Отделение цинка от олова и сурьмы с анионитом ЕТ-катионитом (анфотит Р—10 г)

Исходный раствор смешанных, мг			Концентрация соляной кислоты, г-экв/л	Время фильтрования, мин	В фильтрате найдено, мг			Извлечено из раствора раствором соляной кислоты (1 : 1), мг		
Zn	Sn	Sb			Zn	Sn	Sb	Zn	Sn	Sb
1,0	1,0	—	0,6 н. HCl	1	В разных опытах от 0,34 до 1,02	Не найдено	—	Не найдено	—	—
7,0	—	0,1	1 н. H_2SO_4	1	Нет определения	—	Не найдено	Не найдено	—	В разных опытах от 0,41 до 0,22

Отделение цинка от олова и сурьмы

Отделение цинка от олова или сурьмы достигается еще проще. Ввиду того, что цинк при катионном обмене всегда ведет себя как анион [1], отделение достигается по следующей схеме: кислый раствор обоих металлов пропускают через катионит, причем поглощается только сурьма или олово, а цинк весь остается в фильтрате. Для количественного поглощения олова (или сурьмы) катионит достаточно обработать разбавленной соляной кислотой. Данные табл. 2 показывают, что во всех опытах достигалось полное отделение этих металлов от цинка.

После обработки катионита 50 мл соляной кислоты (1 : 1) в полученном растворе было обнаружено только олово (или сурьма), цинк же в одном растворе найден не был. Таким чистое разделение достигается простым фильтрованием через катионит, что значительно проще обычных химических методов разделения, требующих применения сероводорода.

Разделение металлов в присутствии комплексообразователей

Способность некоторых металлов давать комплексные растворимые заряженные ионы может быть использована для разделения их при катионном обмене. При этом возможны два варианта.

1. Поглощение катионитом обоих металлов и обработка его раствором комплексообразователя, давшего отрицательно заряженный ион только с одним металлом. Таким образом, один металл в виде аниона перейдет в раствор; второй металл останется в катионите.

2. Прибавление к исходному раствору двух металлов вещества, давшего комплексный анион с одним из них и фильтрование этого раствора через катионит. В этом случае поглощаться будет только металл, который не дает комплексного аниона, другой металл в виде комплексного аниона пройдет в фильтрат.

Выбор того или иного варианта будет зависеть от задач анализа. Оба метода особенно удобны, когда обращаются комплексный ион обращается и может быть непосредственно использован для колориметрического определения данного металла.

Извлечение висмута из катионита раствором иодистого калия

Состав комплекса иодида висмута, из желтой окраски которого основано колориметрический метод его определения, по имеющимся литературным данным выражается формулой $KBiJ_4$. следовательно висмут входит в состав аниона BiJ_4^-.

Действительно, при пропускании раствора висмута, содержащего 0,2-н. серную кислоту и 1% иодистого калия, через K^+-катионит весь висмут переходит в фильтрат. Напротив, висмут, поглощенный катионитом, полностью переходит в раствор при обработке катионита

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

раствором иодистого калия, слабо подкисленным серной кислотой.

Четкое отделение висмута от другого металла, также поглощенного катионитом, может быть достигнуто при малой концентрации водородных ионов раствора иодистого калия, при которой еще не происходит вытеснение второго металла ионами водорода.

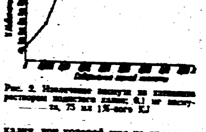


Рис. 2. Извлечение висмута из катионита раствором иодистого калия: 0,1 мг висмута, 75 мл 1%-ного KJ

Кривая рис. 2 показывает, что при постоянной концентрации иодистого калия повышение концентрации водородных ионов увеличивает степень извлечения висмута. Полное извлечение достигается 0,1-н. серной кислотой, однако даже 0,01-н. кислота извлекает 96% висмута, что в большинстве случаев может быть признано достаточным.

Объем извлекающего раствора, естественно, зависит от веса катионита; в наших опытах на 8 г катионита для полного извлечения висмута было необходимо 75 мл 1%-ного раствора иодистого калия. 50 мл 1%-ного раствора KJ дали только 60%-ное извлечение, 75 мл 0,5%-ного KJ—85%-ное извлечение.

Отделение висмута от меди и свинца

Отделение висмута от меди или от свинца достигается при катионном обмене следующим образом: слабокислый раствор обоих металлов пропускается через K⁺-катионит (т. е. катионит, предварительно насыщенный ионами K⁺), оба металла поглощаются; катионит обрабатывается затем 1%-ным раствором иодистого калия, подкисленным серной кислотой до 0,1-н. ее концентрации. В раствор переходит только висмут в виде иодидного комплекса, по желтой окраске которого и определяется его содержание. Медь или свинец остаются в катионите. Табл. 3 показывает, что отделение висмута от меди происходит очень четко при соотношении Cu : Bi = 40 : 1; в конечном растворе медь была найдена в ничтожных количествах, не мешающих колориметрическому определению висмута. При увеличении отношения меди к висмуту в исходном растворе до 400 : 1 в конечном растворе было найдено уже значительно больше меди и сам раствор был мутным. По-видимому, на зернах катионита образуется одновалентная медь, которая в мелкодисперсной форме проходит сквозь фильтр.

Четкое отделение висмута от свинца происходит при содержании в исходном растворе 10 мг свинца и меньше (Pb : Bi = 100 : 1). В конечный раствор свинец не переходит совсем, а висмут переходит полностью. С увеличением содержания свинца в исходном растворе извлечение висмута раствором иодистого калия уменьшается и доходит до нуля (см. табл. 3). Такое явление можно объяснить образованием на поверхности катионита иодистого свинца, который препятствует образованию иодида висмута. Образование золотистого налета на зернах катионита отчетливо видно при большом содержании свинца.

Извлечение сурьмы из катионита раствором иодистого калия

В литературе нет данных о составе сурьмяноиодистого комплекса, на образовании которого основан колориметрический метод определения сурьмы. Весьма вероятно, что в растворе образуется ряд комплексов, находящихся в сложном равновесии друг с другом:

$$Sb^{+3} + J^- \rightleftarrows SbJ^{+2};\ SbJ^{+2} + J^- \rightleftarrows SbJ_2^{+};$$
$$SbJ_2^{+} + 4J^- + 3H^+ \rightleftarrows H_3SbJ_6 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 3H^+ + SbJ_6^{-3};\ SbJ_3 + 2J^- +$$
$$+ H^+ \rightleftarrows HSbJ_5 \rightleftarrows H^+ + SbJ_5^{-}.$$

Таблица 3

Отделение висмута от меди и свинца раствором иодистого калия с помощью H⁺-катионита

Исходный раствор содержал, мг			pH исходного раствора	[illegible]	В фильтрате обнаружено, мг			Извлечено, мг			Состав и количество раствора для извлечения
Bi	Cu	Pb			Bi	Cu	Pb	Bi	Cu	Pb	
0,10	4,0	—	3,3	8	0,01	Не найдено	—	0,096	0,13	—	75 мл 1%-ного KJ в 0,01-н. H_2SO_4
0,10	4,0	—	3,8	8	0,01	»	—	[illegible]	0,10	—	
0,10	4,0	—	1,8	8	Следы	»	—	0,098	0,08	—	
0,10	4,0	—	1,8	8	»	»	—	0,098	0,37	—	
0,10	40,0	—	2,0	8	Не найдено	0,8	—	[illegible]	1,4	—	
0,10	40,0	—	2,0	8	»	8,0	—	[illegible]	0,6	—	
0,10	—	4,0	2,2	8	Следы	—	Не найдено	[illegible]	—	Не найдено	
0,10	—	4,0	2,7	8	Не найдено	—	»	[illegible]	—	»	
0,10	—	10,0	2,7	8	»	—	»	0,098	—	Следы	
0,10	—	10,0	2,7	8	»	—	»	0,10	—	»	
0,10	—	20,0	2,7	8	»	—	»	0,098	—	»	
0,10	—	40,0	2,7	8	»	—	»	Не найдено	—	Не найдено	150 мл 1%-ного KJ в 0,01-н. H_2SO_4
0,10	—	40,0	2,7	8	»	—	»	»	—	»	

Данные Л. Б. Гинзбург о возможности успешного колориметрического определения сурьмы иодидным методом только при высокой концентрации кислоты позволяют предполагать, что окрашенным соединением может быть H_3SbJ_6 или $HSbJ_5$.

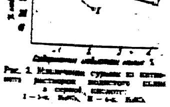


Рис. 3. Извлечение сурьмы из катионита растворами иодистого калия в серной кислоте:
I — 1-н. H_2SO_4, II — 6-н. H_2SO_4.

Для катионного обмена недопустима высокая концентрация кислоты, но увеличение концентрации иодида переводит сурьму в анион SbJ_6^{-3} или SbJ_5^{-}.

Поэтому в опытах по извлечению поглощенной катионитом сурьмы применялся раствор с постоянной концентрацией серной кислоты и переменной концентрацией иодистого калия. Данные этих опытов, приведенные на рис. 3, показывают, что 2%-ным и даже 4%-ным раствором иодистого калия в 1-н. серной кислоте сурьма извлекается из катионита только на 40%.

Извлечение железа из катионита раствором роданистого аммония

По данным А. К. Бабко [3] железо образует с роданидом комплексные соединения различного типа: катионы $Fe(CNS)^{++}$, $Fe(CNS)_2^{+}$; недиссоциированные молекулы $Fe(CNS)_3$ и анионы $Fe(CNS)_4^{-}$, $Fe(CNS)_5^{--}$, $Fe(CNS)_6^{---}$.

В растворе существует равновесие между всеми тремя видами комплексов и увеличение концентрации роданида должно сдвигать равновесие в сторону образования анионов $Fe(CNS)_5^{--}$ или $Fe(CNS)_6^{---}$. Однако опыты показали, что даже при содержании роданистого аммония в 1250 раз большем, чем со-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Таблица 4

Поглощение ионов K^+-катионитом в присутствии роданида и выделение ионов из катионита раствором роданида

Поглощение из 25 мл раствора, содержащего			В фильтрате найдено Fe_2O_3, мг	В растворе, полученном из катионита, мг	В растворе, полученном для выделения		
Fe_2O_3, мг	NH_4CNS, г	кислотность			NH_4CNS, г	pH	объем, мл
1,0	1,25	pH = 2	Не найдено	—	—	—	—
1,0	7,50	1-н. H_2SO_4	0,40	—	—	—	—
3,4	—	pH = 2	Не найдено	0,3	0,5	7,0	100
3,4	—	pH = 3	»	0,4	0,5	2,5	100
3,8	—	pH = 2	»	0,1	0,5	7,0	100
3,8	—	pH = 3	»	0,3	0,5	2,5	100

держание железа, и при pH = 2 железо целиком поглощается катионитом. Поглощение катионов оксиполитом заставляет равновесие сдвигаться полностью в сторону образования комплексных катионов. При увеличении концентрации роданида еще в 2 раза ($NH_4CNS : Fe = 2500 : 1$) и повышении кислотности до 1-н., около 40% железа было найдено в фильтрате, т. е. осталось в форме комплексного аниона.

При обработке катионита, предварительно поглотившего железо из слабокислого раствора, нейтральным или слабокислым раствором роданистого аммония железо переходит в конечный раствор только в небольшой степени (табл. 4).

Поглощение катионитом висмута в присутствии роданистого аммония

В сернокислом растворе висмут дает с роданидом растворимое комплексное соединение, окрашенное в желтый цвет [4]. Состав этого соединения неизвестен. По аналогии с иодидом висмута можно считать, что состав комплекса $Bi(CNS)_4^-$ или $Bi(CNS)_3^{2-}$. А. И. Кокорин и Н. Г. Дерманова [5], разработавшие колориметрический метод определения висмута в меди с применением роданида, отмечают, что с повышением концентрации последнего, интенсивность окраски увеличивается, но концентрация серной кислоты до 1-н. и выше 3,5-н. ослабляет окраску.

Опыты по поглощению висмута катионитом производились при постоянной 1-н. концентрации серной кислоты и при изменяющейся концентрации роданистого аммония. После пропускания исходного раствора катионит промывался 25 мл раствора, содержащего серную кислоту и роданистый аммоний в концентрациях, соответствующих исходному раствору.

Результаты опытов, представленные на рис. 4, кривая *I*, показывают, что при содержании роданистого аммония 6% и выше висмут

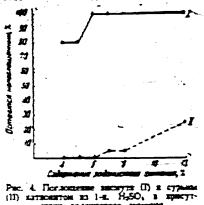


Рис. 4. Поглощение висмута (I) и сурьмы (II) катионитом из 1-н. H_2SO_4, в присутствии роданистого аммония

совершенно не поглощается катионитом и полностью проходит в фильтрат. При 5 и 4% роданистого аммония только 80% висмута проходит в фильтрат, следовательно, в этих условиях часть его находится в исходном растворе в виде катиона и поглощается катионитом.

Поглощение сурьмы катионитом в присутствии роданистого аммония

Из данных работы А. И. Кокорина и Н. Г. Дермановой видно, что сурьма не дает окрашенных комплексов с роданистым аммонием, однако вероятно образование неокрашенного комплекса, наличие в нем заряда которого имеет существенное значение для разделения металлов в присутствии роданида при катионном обмене.

Опыты по поглощению сурьмы катионитом из одномолярного сернокислого раствора, содержащего переменное количество роданистого аммония, показывают, что при концентрации роданида до 6% сурьма полностью поглощается катионитом, т. е. в этих условиях сурьма не образует комплексного аниона (или недиссоциированной молекулы). С увеличением концентрации роданида до 12% часть сурьмы уже проходит в фильтрат, следовательно, в этих условиях образуется некоторое количество комплексных сурьмянородановодородных анионов. Данные опытов представлены на рис. 4, кривая *II*.

Опыты показывают, что отделение висмута от сурьмы путем превращения его в роданидный комплекс вполне возможно. Полное отделение висмута от сурьмы этим способом возможно лишь при только 6%-ной концентрации роданида в растворе. Если надо оставить весь висмут в растворе и допустить некоторую незначительную примесь сурьмы, следует взять роданида в концентрации, превышающей 6%. Если надо извлечь всю сурьму и допустить некоторую незначительную примесь к ней висмута, следует взять роданида в растворе в концентрации ниже 6%.

АНИОНОВЫЙ ОБМЕН

Основная реакция анионного обмена [1] показывает, что необходимым условием поглощения анионов является малая концентрация ионов гидроксила, так как при большой их концентрации реакция пойдет в сторону образования OH^--анионита и полного поглощения анионов тогда не будет. Наоборот, ионы водорода направляют реакцию в сторону поглощения анионов, сдвигая равновесие в раствор OH^--ионы.

Поэтому на анионите можно с успехом провести такие реакции обмена, которые нельзя осуществить на катионите, из-за того, что анализируемый раствор должен иметь очень большую кислотность. Этим значительно расширяется круг комплексных соединений, используемых при отделениях их органолитов. Однако извлечение интересных металлов, осуществляемое на катионите, непримиримо к анионному обмену, так как эти металлы будут в форме анионов только при очень высокой концентрации ионов гидроксила. В анионном обмене катионы использованы способность металлов с переменной валентностью изолиться в растворе в форме катионов в низшей степени валентности и в форме анионов — в высшей степени валентности.

Отделение металлов с переменной валентностью

Поглощение анионов марганцевой кислоты

Как известно, марганцевая кислота и ее соли являются сильными окислителями. Поэтому при исследовании поглощения анионов марганцевой кислоты можно было ожидать окислительного действия ее на анионит.

Действительно, восстановление анионитом семивалентного марганца происходит как в кислой, так и в нейтральной и щелочной средах (табл. 5).

При pH исходного раствора, равном 1, почти все извлечение количество марганца было найдено в фильтрате, т. е. в этих условиях происходит восстановление MnO_4^- до Mn^{2+}; только очень небольшая часть успевает поглотиться анионитом и извлекается потом раствором соды или едкого натра.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Таблица 5

Поглощение анионов хромовой кислоты анионитом

Взято $MnCl_2$, г	pH исходного раствора	pH фильтрата	Извлечено $MnCl_2$, г			Остаточная CrO_3 в фильтрате, г
			в фильтрате	в промывных водах	всего	
2,83	1	2,48	0,18	0,05	—	—
2,83	7,0	0,06	0,10	0,08	2,18	—
2,83	12,0	0,08	0,11	0,06	2,35	—
2,83	12,0	0,26	0,12	0,07	2,13	—

При pH исходного раствора, равном 7 и выше, в фильтрат переходит очень незначительная часть марганца; такая же незначительная его часть переходит в щелочной раствор после извлечения. Весь марганец переходит в раствор после обработки анионита раствором кислоты, причем зерна анионита, потемневшие при фильтровании исходного раствора, снова светлеют. В этих условиях, следовательно, Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} и остается на зернах анионита в виде двуокиси марганца. При обработке кислотой анионит восстанавливает Mn^{+4} до Mn^{+2} и последний переходит в раствор.

Поглощение анионов хромовой кислоты

Хромовая кислота и ее соли извлекаются менее сильными окислителями, чем марганцевая кислота и ее соли, поэтому при фильтровании раствора хромовой кислоты через анионит происходит поглощение хромат-иона. Данные табл. 6 показывают, что поглощение хромат-иона происходит как в кислом, так и в щелочном растворах — pH исходного раствора в наших опытах колебался от 1 до 12.

Для извлечения всего вступившего хромат-иона достаточно 100 мл 2%-ного раствора едкого натра, однако в 75 мл этого раствора извлекают 90—95% всего поглощенного хромат-иона, что при определении малых концентраций вполне приемлемо. Раствор соды извлекает хромат-ион несколько хуже.

Получающийся в результате извлечения щелочной раствор может служить для непосредственного колориметрического определения хромат-иона по желтой окраске.

Отделение хрома от никеля

При определении малых количеств хрома в присутствии значительных количеств никеля требуется выделение хрома анионитом, что нельзя считать достаточно надежным при малой его концентрации.

Описанные выше опыты позволяют предположить, что отделение хрома от никеля можно осуществить при помощи анионита по следующей схеме.

Слабокислый раствор, содержащий хром (в форме шестивалентного) и никель, пропускают через анионит, причем хромат-ионы им поглощаются, а никель проходит в фильтрат. Последующей обработкой анионита раствором едкого

Таблица 6

Поглощение и извлечение хромат-иона анионитом

Поглощение				Извлечение $Cr_2O_7^{--}$ 2%-ным раствором NaOH			
Взято хромата в мг CrO_3	pH исходного раствора	Обнаруживается хром в фильтрате, мг	Поглощение, %	I порция 30 мл	II порция 25 мл	III порция 25 мл	Всего извлечено, %
3,6	1,0	Не найдено	100	2,88	0,22	0,18	94
3,6	7,0	" "	100	2,88	0,03	0,18	97
3,6	7,0	" "	100	2,90	0,04	0,15	98
3,6	12,0	" "	100	2,91	0,44	0,16	97
3,6	12,0	" "	100	2,89	0,40	0,18	95

Таблица 7

Отделение хрома от никеля с анионитом

№ опыта	Взято, мг		pH исходного раствора	Число фильтрований	Остающиеся хромат-ионы в растворе, мг			Дополнительная промывка 2% ед. NaOH (1 : 10)
	Cr	Ni			I—50 мл	II—25 мл	III—25 мл	
1	1,73	100	1,0	1	0,72	0,17	—	—
2	1,73	100	12,0	1	0,52	0,08	—	—
3	1,73	100	1,0	2	0,07	0,08	Не обнаружено	0,02
4	1,73	100	12,0	2	0,07	0,09	0,07	0,09
5	1,73	100	12,0	3	0,08	0,03	0,02	—
6	1,73	100	12,0	3	0,06	0,03	0,06	—

* Никель в фильтрате при извлечении не обнаружен.

натра хромат-ион будет снова переведен в раствор.

Исходный раствор может быть также кислым, тогда никель в виде аммиачного комплекса $[Ni(NH_3)_4]^{++}$, имеющего положительный заряд, также не будет поглощаться анионитом.

Опыты, проведенные с целью проверки этой схемы, показали, что никель действительно совершенно не переходит в конечный щелочной раствор.

Однако в этом растворе было найдено только около 50% всего взятого хрома (см. опыты 1 и 2 табл. 7).

При увеличении числа фильтрований исходного раствора до трех раз в конечном щелочном растворе было найдено 94% взятого хрома, однако только в том опыте, где исходный раствор имел pH=12 (см. опыт 4 табл. 7). При pH исходного раствора, равном 1, извлечение хрома в конечный раствор не увеличивается. Недостающее количество хрома было найдено после обработки анионита раствором серной кислоты.

Следовательно, восстановление хромат-иона все же происходит в кислом растворе очень незначительное, а в кислом растворе почти на 50%.

Эти результаты не согласуются с опытами на чистых растворах хромита. Влияние ионов никеля на этот процесс неясно.

Для отделения хрома от никеля следует кислый раствор, содержащий хром в виде хромат-иона, пропустить через анионит три раза, причем перед вторым и третьим фильтрованием надо прибавить немного щелочи для осаждения восстановленного хрома. Извлекать хромат-ион следует 2%-ным раствором едкого натра.

При соблюдении этих условий можно добиться полного отделения хрома от никеля, даже если в исходном растворе соотношение Ni : Cr = 60 : 1 (см. опыты 5 и 6 табл. 7).

Разделение металлов в присутствии комплексообразователей

Как уже отмечалось выше, устойчивость комплексов зависит от концентрации ионов водорода в комплексообразователях. Влияние этих факторов на анионный обмен различно: если концентрация ионов водорода может быть сколь угодно высокой, то концентрацию комплексообразователя нельзя слишком увеличивать, так как это вызовет увеличение общего количества анионов в растворе. Очевидно, что при некоторой максимальной концентрации анионы комплексообразователя будут по какому действующих масс поглощаться реже, чем интересующий комплексный анион, и последний будет поглощаться не полностью или даже совсем не будет поглощаться.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Поглощение сурьмы в присутствии иодида

При поглощении сурьмы в присутствии иодида при катионном обмене было найдено, что около 40% сурьмы остается в виде анионов

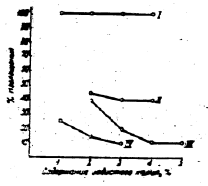


Рис. 5. Поглощение сурьмы анионитом в присутствии иодистого калия:

I и II — [illegible] из 4-н. HNO_3, содержащего [illegible] $KBr + KJ$ в [illegible]; III и IV — [illegible] из NH_4OH, [illegible] 20 и 30 [illegible]

SbJ_4^-; в 2-4%-ном растворе иодистого калия в 4-н. серной кислоте.

Поглощение сурьмы анионитом производилось из раствора, содержащего постоянное количество серной кислоты (4-н.) и переменное

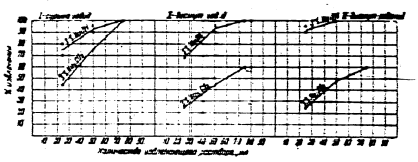


Рис. 6. Извлечение различных компонентов из анионита

количество иодистого калия. Данные рис. 5 показывают, что сурьма полностью поглощается при 4% иодистого калия. На полноту поглощения влияет промывка анионита после пропускания основного раствора; его следует промывать раствором, содержащим кислоту в иодистой калий в концентрациях, соответствующих исходному раствору. Промывка водой ведет к повышению кислотности и концентрации иодистого калия и, следовательно, снижает устойчивость комплексов, часть сурьмы проходит при этом в фильтрат в виде катионов.

Комплексный анион иодида сурьмы извлекается из анионита раствором соды или едкого натра.

Данные рис. 6 показывают, что для полного извлечения 0,2 мг сурьмы достаточно 75 мл 2%-ного раствора соды или едкого натра. Эти опыты показывают, что комплексный анион сурьмы существует и в щелочном растворе, однако он бесцветен и желтая окраска появляется только после соответствующего подкисления раствора.

Попытка поглотить комплекс иодида сурьмы из кислого раствора не увенчалась успехом. Данные рис. 5 (кривые III и IV) показывают, что при очень небольшом избытке аммиака (10 капель 25%-ного NH_4OH на объем 25 мл) поглощается только 20—25% сурьмы. Здесь сказывается влияние ионов гидроксила, сдвигающих обменную реакцию в сторону образования

OH⁻-анионита: SbJ_4^- только частично поглощается.

Интересно отметить, что с увеличением концентрации иодистого калия поглощение сурьмы несколько снижается, что можно объяснить отмеченным уже выше предпочтительным поглощением по закону действия масс того иона, концентрация которого в растворе выше. В данном случае концентрация J^- значительно выше концентрации SbJ_4^-.

Поглощение висмута в присутствии иодистого калия

Поглощение висмута анионитом происходит при сравнительно высокой концентрации иодистого калия (4%) однако полно как из 0,2-, так и из 0,5-н. сернокислого раствора (см. рис. 7, кривая I).

В отличие от сурьмы иодистый комплекс висмута хорошо поглощается и из кислого раствора.

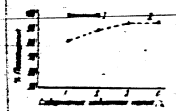


Рис. 7. Поглощение висмута анионитом в присутствии иодистого калия: I — поглощение H_2SO_4; II — поглощение [illegible]

Как видно из кривой II рис. 7, при pH = 12 и содержании 3 и 4% иодистого калия поглощается 95% висмута, что можно считать приемлемым в случае определения малого количества висмута, когда допускается ошибка определения 20—40% относительных.

Извлечение иодистого комплекса висмута из анионита лучше достигается 20%-ным раствором едкого натра, чем содой. Из данных рис. 6, II видно, что при обработке 50 мл 3%-ного раствора соды извлекается только 40% поглощенного висмута; тот же объем 2%-ного раствора едкого натра извлекает 90—95% висмута, а 75 мл последнего раствора извлекают висмут полностью.

Отделение висмута от меди в присутствии иодистого калия

Выгду того, что в кислом растворе медь с иодистым калием дает осадок CuJ_2, отделение висмута от меди можно производить только в аммиачном растворе, т. е. в аналогичном бициановистым для анионного обмена условиях.

Опыты производились в следующих условиях: к раствору солей висмута и меди при соотношении Cu : Bi=250:1 был прибавлен иодистый калий в несколько большем количестве, чем это требуется для полного поглощения висмута (имея в виду, что за образование CuJ_2 израсходуется часть иодида). К раствору с осадком был прибавлен аммиак до перехода всей меди в аммиачный комплекс. Полученный прозрачный раствор пропускали через анионит, последний обработан раствором едкого натра и в конечном щелочном растворе было определено содержание меди и висмута.

Данные табл. 8 показывают, что описанный метод дает полное отделение висмута от меди: в конечном щелочном растворе медь не была обнаружена, а висмут был

Таблица 1

Отделение висмута от меди в присутствии растворимых комплексообразователей в аммиачной среде (pH = 11)

Поглощено из 50 мл анионита раствором, содержащим					Извлечение висмута* 3%-ным раствором NaOH	
Bi, мг	Cu, мг	KJ, г	NH_4OH, г	J—Bi мг	Bi	J—Bi мг
0,20	50,0	5	—		0,15	0,05
0,20	50,0	3	—		0,14	0,04
0,20	50,0	—	3		0,14	0,04
0,20	50,0	—	4		0,15	0,05

* Висмут в промывных при элюировании мы в внимание не принимали, поскольку его обнаружено

найдено в количестве 90% от взятого в исходном растворе, что соответствует данным опытов с чистым раствором висмута.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Поглощение висмута в присутствии роданистого аммония

Для изучения условий поглощения висмутом висмут-роданового комплекса раствор, содержащий постоянное количество висмута

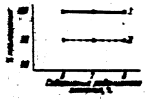


Рис. 8. Поглощение висмута анионитом в присутствии роданистого аммония:
I — анионитом Ан. Вофе, II — анионитом ХВЕОС

и серной кислоты и переменное количество роданида аммония, пропускался через анионит, который затем промывался раствором, содержащим кислоту и роданид соответственно исходному раствору.

В общем растворе определялось содержание висмута. Опыты показали, что оптимальными условиями являются: концентрация серной кислоты — 1-н., водного калия 6—8% (см. рис. 8, прямая I).

В аммиачном растворе при pH = 12 и такой же концентрации водного калия поглощение висмута происходит на 90%, что в ряде случаев может быть достаточным (см. рис. 8, прямая III).

Извлечение висмут-роданового комплекса происходит лучше раствором едкого натра, чем содой, как это видно из данных рис. 6, III.

Отделение висмута от меди в присутствии роданида

Отделение висмута от меди при анионном обмене в присутствии роданида можно осуществить только в аммиачном растворе, так как в кислом растворе медь с роданидом дает осадок. Таким образом, здесь приходится работать в анионном благоприятных для полного разделения условиях. Смена отделения также зависит для отделения висмута от меди в присутствии водного калия.

Разделение достигается полное, и в аммиачный щелочной раствор медь не переходит совершенно. Извлечение висмута достигает 90%, как это и следовало ожидать из опытов с чистым раствором висмута (см. табл. 6).

Поглощение железа в присутствии роданистого аммония

Исследование поведения железо-роданового комплекса при катионном обмене показало, что в 1-н. сернокислом растворе, содержащем 0,3-н. роданистый аммоний, железо на 40% находится в растворе в форме комплексного аниона.

Изучение поведения роданида

Рис. 9. Поглощение железа анионитом в присутствии 0,30-н. (I) и 2,0-н. (II) роданистого аммония (объем 25 мл, 1 мг железа)

железа при анионном обмене показало, что и при увеличении концентрации роданида только в значительной мере происходит сдвиг равновесия в сторону образования анионов. Повышение концентрации водородных ионов не оказывает существенного влияния на полноту поглощения железа (см. рис. 9, кривые I и II).

Поглощение олова в присутствии щавелевой кислоты

Образование олово-оксалатного комплексного аниона дает возможность удерживать олово в растворе при осаждении сурьмы сероводородом. Нам казалось интересным применить этот комплексообразователь для разделения олова и сурьмы при анионном обмене. Очевидно, что разделение их анионитом значительно удобнее разделения сероводородом.

Для выяснения условий поглощения олова анионитом в присутствии оксалата были проведены следующие опыты: раствор, содержащий постоянное количество олова (в четырехвалентной форме), солянуюкислоту и переменное количество щавелевой кислоты, пропускался через анионит, который затем промывался раствором, содержащим соляную и щавелевую кислоты в количестве, соответствующем исходному раствору. В общем фильтрате определялось содержание олова.

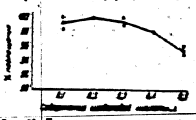


Рис. 10. Поглощение олова анионитом в 1-н. солянокислом растворе в присутствии щавелевой кислоты (объем — 25 мл, 5 мг олова)

Как видно из рис. 10, олово поглощается полностью при некоторой средней концентрации щавелевой кислоты. Увеличение ее сильнее затрудняет поглощение олова, так как здесь по закону действия масс обмен идет реже с тем анионом, концентрация которого больше, т. е. с оксалат-ионом.

Извлечение оксалатного комплекса олова из анионита достигается 2%-ным раствором едкого натра (см. табл. 9).

Отделение олова от сурьмы в присутствии щавелевой кислоты

Поскольку сурьма не образует устойчивых комплексов со щавелевой кислотой, были изучены следующие схемы разделения.

Кислый раствор, содержащий обе металла в оксалат-ионе, пропускается через анионит, причем сурьма остается в фильтрате, а олово в виде $Sn(C_2O_4)_3^{-4}$ задерживается анионитом и может быть затем извлечено раствором едкого натра.

Как показывают данные табл. 10, полного разделения металлов по

Таблица 10

Разделение олова и сурьмы анионитом из 1-н. раствора свободной кислоты в присутствии щавелевой кислоты

Поглощено из раствора, миллиграмм		Извлечено из анионита 2%-ным раствором NaOH, мг			Поглощено анионитом, мг/г	
Sn, мг	Sb, мг	$H_2C_2O_4$, г	I — 20 мл	II — 40 мл	I — 20 мл	II — 40 мл
5,0	0,2	0,3	0,05	0,05	0,05	0,05
5,0	0,2	0,3	0,05	0,05	0,05	0,04

Таблица 9

Извлечение оксалатных комплексов олова из анионитов

Поглощено из раствора, мг	Извлечено олова 2%-ным раствором NaOH, мг				Всего извлечено, %
	I, 20 мл	II, 40 мл	III, 20 мл	IV, 40 мл	
5,00	4,16	0,22	0,34	—	96
4,90	3,25	0,34	0,33	—	99
4,80	1,04	0,03	0,38	—	100
4,90	4,34	0,38	—	—	100
4,73	3,28	0,03	—	—	95
4,90	3,53	0,09	—	—	90
4,90	4,32	0,44	—	—	100

этой схеме не достигается. Олово полностью поглощается анионитом и затем переходит в конечный щелочной раствор, но сурьма проходит в фильтрат только частично и, следовательно, также поглощается анионитом. Повидимому, ввиду амфотерных свойств сурьмы и в кислом растворе существует некоторое количество ионов SbO^+, поглощение которых анионитом сдвигает равновесие в сторону образования еще большего их количества и большего поглощения сурьмы анионитом.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Выводы

Катионный обмен

1. На основании лифотермических свойств хинка, алюминия и хромита разработаны условия отделения; хинка и алюминия от хромита селективным извлечением их из катионита раствором едкого натра; сурьмы и олова от хромита погашением их из кислого раствора; хромит при этом в виде хромовокислой кислоты остается в фильтрате.

2. Была найдена возможность применения катионита для разделения металлов в присутствии комплексообразователей, образующих с одним из металлов комплексный анион. Этот метод разделения особенно удобен, когда образующийся комплекс окрашен и может непосредственно служить для колориметрического определения.

3. Разработаны условия погашения катионита и извлечения из него сурьмы и висмута в присутствии иодида или родиида.

4. Иодидный комплекс висмута применен для отделения висмута при помощи катионита от меди и свинца.

5. Родиидные комплексы висмута и сурьмы могут быть разделены катионитом лишь при оптимальном содержании родиида (6%). Выделение висмута с незначительной примесью сурьмы и сурьмы с незначительной примесью висмута осуществляется легко.

Анионный обмен

1. Изучено поведение перманганата по отношению к аниониту. Найдено, что марганец в кислом растворе восстанавливается до двухвалентной формы и в виде Mn^{++} проходит в фильтрат; в нейтральном и щелочном растворах восстановление марганца проходит до четырехвалентной формы, причем MnO_2 осаждается на зернах анионита и извлекается серной кислотой.

2. Хромит-ион количественно погашается анионитом из растворов pH нижнего лежит в пределах 7—12. Извлечение хромит-иона достигается 2%-ным раствором едкого натра.

3. Разработаны условия отделения хромит-иона от ванадия в щелочной среде при соотношении $Na : Cr = 60 : 1$.

4. Изучение разделений в присутствии комплексообразователей показало возможность применения этого принципа к анионному обмену. Этим способом можно осуществить некоторые разделения, которые не удаются при применении катионитов.

5. Висмут в присутствии родиида или иодида хорошо поглощается как в кислом, так и в щелочном растворе. Извлечение поглощенного комплексного аниона достигается 2%-ным раствором едкого натра.

6. Сурьма в присутствии иодида хорошо поглощается только в кислом растворе. В щелочном растворе поглощается только 25% сурьмы. Извлекается комплексный анион 2%-ным раствором едкого натра.

7. Разработанные условия применены для отделения висмута от меди в аммиачном растворе в присутствии родиида или иодида при соотношении $Cu : Bi = 250 : 1$.

8. Олово поглощается в присутствии щавелевой кислоты из солянокислого раствора. Отделение сурьмы от олова в этих условиях не достигается, так как частично проходит: также и поглощение сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филиппова, Заводская лаборатория, XIII, 5, 539 (1947).

2. Ю. Ю. Лурье и С. Н. Стефанова, Заводская лаборатория, XIII, 6, 520 (1947).

3. А. К. Бабко, Доклады Академии Наук СССР, 52, 1, стр. 37 (1946).

4. T. Sasaki и K. Sawa, A. Colorimetric Method of Analysis N.-Y., p. 222 (1956).

5. А. Н. Кострин и Н. Г. Перминова, Заводская лаборатория, XII, 1, 59 (1946).

А. Ю. Ю. КОСТРИНЕЙ

О РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ ПРИМЕНЕНИЯ ХЕМОСОРБЕНТОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

(Выдержки лаборатории Всесоюзного геологоразведочного института)

Применение катионообменников для решения аналитических задач рекомендуется в двух модификациях. Автором настоящей статьи совместно с К. А. Яновским [1], затем Ф. Г. Прокоповым [2] и Г. Е. Федоровой [3] были разработаны методы с применением фильтрования анализируемой жидкости через слой сорбента, в то время как Ю. Ю. Лурье с сотрудниками [4, 5] рекомендуют смешивание определенной порции жидкости с некоторым количеством сорбента. Между этими двумя методами использования хемосорбции для решения аналитических задач имеется весьма существенное принципиальное различие.

Согласно принятой нами в лаборатории Всесоюзного геологоразведочного института редакции, исследуемый раствор пропускают с определенной скоростью через слой сорбента, насыщенного тем или иным катионом. Если предполагают исследовать концентрацию компонента, не поглощенного сорбентом, то первые порции профильтрованного раствора отбрасываются, так как они разбавлены промывной жидкостью, ранее заполнившей пространство между зернами сорбента, и содержат анализу лишь последующие порции.

Если же интересуются количеством поглощенного катионитом вещества, то отмеривают определенный объем анализируемого раствора, который целиком и пропускают через колонку с сорбентом.

В обоих случаях существенным является то обстоятельство, что процесс поглощения осуществляется путем фильтрования, выполненного с определенной скоростью.

Этим достигается высокая полнота завершения необходимой реакции, так как равновесие между жидкой и твердой фазами все время сдвигается в желательную сторону за счет ввода во взаимодействие все новых и новых порций свежего сорбента.

Совсем иное наблюдается при работе по методу Ю. Ю. Лурье. В этом случае все количество анализируемой жидкости приводится в контакт с эквивалентным соответствующим образом катионитом, причем эта операция повторяется несколько раз с одной и той же порцией сорбента и жидкости [4, 5].

Такая операция называет по состоянию равновесия, например:

$$Me_I(Kat) + Me_{II} \rightleftarrows Me_{II}(Kat) + Me_I.$$

Таким образом по методике Ю. Ю. Лурье нельзя полностью провести правило обмена катионов, ибо в растворе одновременно остается аналитически определяемое количество Me_{II}, являющееся функцией относительной способности соответствующих ионов к насыщению катионитом, их концентраций и соотношения между количеством жидкой и твердой фаз.

Достигнуть полноты обмена можно, осуществляя контакт раствора все время с новыми порциями катионита, что и выполняется при работе по методу Водной лаборатории Всесоюзного геологоразведочного института [1, 2, 3].

Лишь при фильтровании через слой катионита выше равновесие непрерывно сдвигается по мере сжигания раствора вглубь слоя сорбента, чем создаются условия для практически полного обмена взаимодействующих катионов

$$Me_I(Kat) + Me_{II} \rightleftarrows Me_{II}(Kat) + Me_I.$$

Итак, на основании чисто теоретических представлений можно по-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

лагать, что метод, предложенный Ю. Ю. Лурье, не может дать полного обмена и, следовательно, непригоден для точной аналитической работы.

Последнее утверждение, естественно, нуждается в экспериментальном доказательстве, для получения которого были приготовлены растворы хлористого натрия различной концентрации. В качестве катионита был взят синтетический материал на органической основе, тщательно промытый перед опытом соляной кислотой, а затем дестиллированной водой до исчезновения кислой реакции фильтрата.

Подготовленный таким образом H^+-катионит был помещен в вертикальную трубку, на нее была снабжена воронка для фильтрования, описанная в статьях Ю. Ю. Лурье.

Через трубку пропускалось некоторое количество раствора хлористого натрия, причем определенные порции фильтрата подвергались титрованию 0,1-н. NaOH в присутствии метилоранжа.

Для проверки метода Ю. Ю. Лурье 100 мл раствора хлористого натрия вливалось в капельную воронку, куда было помещено 30 г катионита, жидкость перемешивалась с материалом, слилась в приемный сосуд и вновь возвращалась в капельную воронку. Эта операция повторялась несколько раз, пока не наступило состояние равновесия. Полнота кислотность определялись алкалиметрически, причем результаты пересчитывались на процент поглощения натрия (см. табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что равновесие практически достигается уже после первого контактирования катионита с раствором, однако при этом равновесия реакции обмена проходит весьма неполно. Даже для весьма разбавленных растворов процесс обмена совершается лишь на 98,0%, что вряд ли можно назвать количественным протеканием реакции.

Во избежание недоразумений следует отметить, что взятое количество катионита могло поглотить до 300 мг NaCl, т. е. даже при самой высокой концентрации, содержащего раствора взаимодействующее количество ионов натрия не превышало 70% от емкости поглощения взятого материала.

Для доказательства этого такое же количество катионита, т. е. 30 г, было помещено в обычную трубку для фильтрования [5]. Раствор хлористого натрия, имеющий концентрацию 1000 мг/л, пропускался через слой катионита, причем порции фильтрата по 50 мл титровались 0,1-н. NaOH в присутствии метилоранжа. Результаты вносились в табл. 2.

Таблица 1

Влияние фактических состояния равновесия между H^+-катионитом и растворами хлористого натрия, выраженные в процентах (таблица Ма-4)

Опытная	Количество поглощенного натрия при четырех последовательных контактах, мг/л				
	2000	1000	500	250	100
Первая	61,4	71,7	80,5	87,[illegible]	[illegible],0
Вторая	61,5	71,8	80,5	—	[illegible],0
Третья	61,5	71,8	80,5	—	[illegible],0

Таким образом, при самом благоприятном, для полноты поглощения натрия, соотношении, обмен протекает только на 88,0%.

При этом надо отметить, что порция загруженного в капельную воронку H^+-катионита 60 всех опытах в несколько раз превышала его количество, теоретически необходимое для полного поглощения всего натрия.

Нужно отметить и то обстоятельство, что согласно экспериментальным данным Ю. Ю. Лурье, полнота обмена действительно не получается, если работать рекомендуемыми им методом. Так, в табл. 2 в статье Ю. Ю. Лурье и С. Н. Стефановича [5] приводятся результаты определения сульфатов, хорошо согласующиеся с весовым методом лишь при низких концентрациях раствора. Однако уже при содержании сульфатов в 170 и 274 мг/л метод Ю. Ю. Лурье приводит к заниженным результатам соответственно на 0,4 и 3,4%.

Для аналогичных условий метод фильтрования дает вполне точные результаты. Этим же следует объяснить, повидимому, пониженные результаты, полученные Ю. Ю. Лурье и Н. А. Фальковской [4] для анилина (см. табл. 1 цитируемой статьи).

В заключение следует отметить, что в теоретические расчеты, дающие „обмена" ионов, в статических условиях, выполненные по формулам, приведенным, например, Гаусом или Никольским, дают величины, весьма близкие к тем, которые были получены нами экспериментально.

Так, вычислив формулой Ротгуда и принимая $\beta = 0{,}5$, а K величиной близкой к единице, можно видеть, что даже при использовании всего лишь 10% от емкости катионита эффект обмена ионов Na-H не превысит 98%.

Таблица 2

Степень обмена ионов натрия на ионы водорода в динамических условиях

Количество загруженного натрия на 30 мг	1	2	3	4
Раствор 0,1-н. NaOH	—	45,46	46,1	47,95
Теоретический раствор 0,1-н. NaOH	47,96	47,96	47,96	47,95
Степень обмена, %	—	94,7	97,1	100,00

Итак, уже третье титрование отличается от теоретического всего на 2,08%. Следовательно, после пропускания 150 мл анализируемого раствора через 30 г катионита, помещенных в трубку для фильтрования, можно быть уверенным, а

полном вытеснении жидкость, ранее находившейся в контакте с катионитом. Титрование следующих 50 мл фильтрата дает уже точно теоретический результат.

Следует отметить, что по методу Ю. Ю. Лурье при той же концентрации исходного раствора и таком же количестве катионита достигается только примерно 72%-ный обмен ионов.

Чтобы избежать упрека, что такой вывод получен при необъективном соотношении между объемом раствора и количеством катионита, опыты были проведены при различных значениях этого соотношения (см. табл. 3).

Таблица 3

Степень поглощения H^+-катионитом ионов натрия из растворов, содержащих 1000 мг/л, при различных соотношениях между объемом раствора и количеством катионита

Количество катионита, мг	2000	1000	75	50
Соотношение между объемом раствора и катионитом	4	2	1,5	1
Степень обмена, %	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible],0

При этом надо отметить, что порция загруженного в капельную воронку H^+-катионита 60 всех опытах в несколько раз превышала его количество, теоретически необходимое для полного поглощения всего натрия.

Нужно отметить и то обстоятельство, что согласно экспериментальным данным Ю. Ю. Лурье, полнота обмена действительно не получается, если работать рекомендуемыми им методом. Так, в табл. 2 в статье Ю. Ю. Лурье и С. Н. Стефановича [5] приводятся результаты определения сульфатов, хорошо согласующиеся с весовым методом лишь при низких концентрациях раствора. Однако уже при содержании сульфатов в 170 и 274 мг/л метод Ю. Ю. Лурье приводит к заниженным результатам соответственно на 0,4 и 3,4%.

Для аналогичных условий метод фильтрования дает вполне точные результаты. Этим же следует объяснить, повидимому, пониженные результаты, полученные Ю. Ю. Лурье и Н. А. Фальковской [4] для анилина (см. табл. 1 цитируемой статьи).

В заключение следует отметить, что в теоретические расчеты, дающие „обмена" ионов, в статических условиях, выполненные по формулам, приведенным, например, Гаусом или Никольским, дают величины, весьма близкие к тем, которые были получены нами экспериментально.

Так, вычислив формулой Ротгуда и принимая $\beta = 0{,}5$, а K величиной близкой к единице, можно видеть, что даже при использовании всего лишь 10% от емкости катионита эффект обмена ионов Na-H не превысит 98%.

Выводы

Показана непригодность для решения аналитических задач метода применения катионитов в виде, рекомендованном Ю. Ю. Лурье.

Следует пользоваться обычным способом фильтрования через колонку, заполненную сорбентом, рекомендованным Водной лабораторией Всесоюзного теплотехнического института.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Кострикин и К. А. Яроцкая. Заводская лаборатория, XII, 6, 422 (1946).
2. Ф. Г. Прегорен и К. А. Яцкевич. Заводская лаборатория, XIII, 6, 668 (1947).
3. Д. Г. В. Федорова. Известия теплотехнического института, 2 (1948).
4. Ю. Ю. Лурье и Н. А. Фальковская. Зав. лабор., XIII, 5, 898 (1947).
5. Ю. Ю. Лурье и С. Н. Стефанович. Зав. лабор., XIII, 6, 889 (1947).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Ю. Ю. Ю. ХУТМ

Применение органолитов (Ю. М. Кострикин называет их «химосорбентами») в аналитических целях к самому началу их использования осуществлялось тем техническим приемом, какой проводится в хроматографии: пропусканием анализируемого раствора через колонку типа редуктора Дьюара, наполненную зернами органолита. Так работает О. Самуэльсон, так работали и некоторые химики до О. Самуэльсона, в частности А. Берт [1], Ю. М. Кострикин и К. А. Яновский для определения SO_4^{-2} в золах используют для титрования фильтрат, отбрасывая первые порции его, а когда состав фильтрата становится постоянным, производят титрование. О. Самуэльсон, возражая по теоретическим соображениям против такого титрования анализируемой части, собирал весь фильтрат и промывал органолит после фильтрования, присоединяя промывные воды к фильтрату, но в он также фильтровал анализируемый раствор через органолит, не исследованный впоследствии.

Мы в своей работе, испытав метод фильтрования через неподвижный органолит и в варианте Ю. Кострикина и в варианте О. Самуэльсона, перешли к методу перемешивания, так как последний оказался во многих отношениях более удобным и лучше отвечающим поставленным целям.

При фильтровании через неподвижный органолит (как и через любой сорбент) к моменту появления «проскока» сорбируемого вещества в фильтрат различные слои сорбента в различной степени насыщаются сорбируемым веществом. В наибольшей мере оно будет содержаться в верхних слоях сорбента. Очень мало его будет в нижних слоях. Полная обменная способность сорбента в этих условиях никогда не используется, и она тем меньше будет использована, чем больше скорость фильтрования. Для достижения требуемого эффекта приходится увеличивать остаточную большие количества сорбента (фильтр по высоту фильтра) и уменьшать скорость фильтрования.

Как справедливо отмечает Ю. М. Кострикин, в условиях перемешивания обмена устанавливается на некоторое состояние равновесия, при котором часть анализируемых ионов (в наших опытах 1—2%) остается в растворе. Но и при фильтровании через неподвижный катионит в последних его слоях все больше и больше сказывается уменьшение в растворе концентрации так называемого «противоионального иона», т. е. того иона, на который обменивается поглощенный органолитом ион. Это замедляет реакцию обмена и часто он практически приостанавливается.

Первой областью применения органолитов, исследованной нами, было увеличение концентрации сильно разбавленных растворов путем фильтрования их через органолит с последующим извлечением определенного вещества из органолита и малым количеством регенерирующей жидкости (в наших опытах — кислоты). Само собой разумеется, что чем меньше количество кислоты и воды будет израсходовано на извлечение и промывку, тем больший будет эффект всего процесса концентрирования с помощью органолита. При работе с неподвижным органолитом приходится применять большие количества органолита и соответственно больше расходовать жидкостей на извлечение из него определенного иона. При перемешивании мы обходились очень малым количеством органолита (3—5 г) и соответственно мало кислоты и воды расходовали на извлечение и промывку.

Кроме того, применение перемешивания ускоряло и самый процесс обмена. Такое же увеличение скорости при фильтровании через неподвижный органолит требовало значительного увеличения высоты фильтра, из что нельзя было пойти из-за соответствующего увеличения объема жидкости при последующем

[1] Z. anal. Chem., № 1-9 (1927); Chem. Ztg. 52, 103 (1928).

извлечении. Достигнутый нами эффект извлечения — 98—99% — безусловно весьма достаточен, ибо весь метод предназначается для определения веществ, присутствующих в растворах в очень малых концентрациях, когда ошибка в 1—2 относительных процента не может иметь значения.

Благодаря перемешиванию в области частых процессов (насыщения ионообменного иона органолитом и извлечения из него значительного сорбируемого вещества) значительно сократились и время выполнения анализа.

Весьма возможно, что в данном отношении можно будет улучшить метод, применяя механическую мешалку.

Проведенная нами проверка метода Ю. Кострикина (отбрасывание первых порций фильтрата, когда анализируется только фильтрат) показала его применимость (конечно, мы не останавливаемся на теоретических возражениях против метода, предложенных О. Самуэльсоном по аналогичному методу Берта), но он более или менее удобен лишь при малых объемах, когда количество анализируемого раствора ограничено, а он горазло менее применимо для других материалов, когда титрованию во этому методу приходится подвергать лишь аликвотную часть анализируемой жидкости, что при определении малых количеств приводит к снижению точности.

При переходе к исследованию различных реакций обменов с помощью органолитов мы обнаружили сразу одно весьма существенное преимущество применения метода «техники перед фильтрованием через неподвижный органолит».

Как уже указывалось, реакции обмена, в каких бы условиях обмена производился (с перемешиванием или без перемешивания органолита), часто не доходят до конца из-за изменения состава анализируемого раствора в процессе фильтрования: раствор становится более кислым при фильтровании через H^+-катионит, более щелочным при фильтровании через Na^+-катионит, некоторые ионы восстанавливаются самим веществом органолита и т. д. Во всех этих случаях многократное фильтрование через тот же органолит дает, может корректирование состава раствора в промежутках между фильтрованиями. Применение индикатор и добавление несколько капель кислоты или щелочи, можно легко сдвинуть или поднять pH раствора так, чтобы он попал в допустимые границы; можно прибавить в раствор окислитель, если необходимо восстановление, и т. д.

Например для определения цинка из раствора надо сохранить pH его в границах 2,5—5. Если применяется H^+-катионит, то кислотность раствора при пропускании его через катионит возрастает и pH становится меньше 2,5. При применении Na^+- или NH_4^+-катионита, наоборот, щелочность падает и pH становится больше 5.

С помощью метиал-красного можно, добавляя кислоту или щелочь в промежутках между фильтрованиями, привести pH к требуемой величине.

Быстрота процесса обмена в условиях перемешивания настолько велика, что двух-трехкратное фильтрование через тот же фильтр (без промывания) не вызывает никаких возражений.

Этим приемом корректирования раствора в промежутках между фильтрованиями мы пользовались много раз и только таким путем достигали аналитических результатов, неосуществимых при фильтровании через неподвижный органолит.

Сказав, что предложенный нами технический применения органолитов в анализе во многих случаях имеет преимущество перед обычным фильтрованием через колонку типа редуктора Дьюара (а в некоторых случаях оно единственно возможно), мы все же должны допустить, что для других аналитических методов едва будет применять и неподвижный органолит. Это придется, например, делать тогда, когда по окончании поглощения будет производиться постоянное разделение ионов органолита, как это делается в

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

хроматографии. Поскольку в настоящее время появляются бесцветные или почти бесцветные органолиты, такое хроматографическое их использование в будущем весьма вероятно.

ОТ РЕДАКЦИИ

В помещенной выше статье Ю. Ю. Лурье и Ю. М. [illegible]

[illegible]

М. А. ПОПОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТИЛВИОЛЕТА ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУРЬМЫ

(Центральная лаборатория Западно-Сибирского геологического управления)

Метилвиолет (или кристаллвиолет) впервые был применен В. Н. Кузнецовым [1] для качественного определения сурьмы. Нами была доказана возможность использования этой реакции для количественного определения элемента в горно-рудных ископаемых.

Высокая специфичность метилвиолета как реактива на сурьму достигается с помощью нитрит-иона, причем сурьма обязательно должна присутствовать в виде гексахлорантимонат-иона. Реакцию осаждения проводят на холоду, в 10%-ном солянокислом растворе. В процессе разложения навески часть сурьмы переходит в раствор в трехвалентном, а часть в пятивалентном состоянии. Получение гексахлорантимоната возможно только из высшего окисла, поэтому приходится вначале восстановить всю сурьму до Sb^{+3} с последующим окислением до $SbCl_6^-$. Операцию восстановления хлористым оловом совмещают с отделением мешающих элементов, к которым относятся золото и элементы группы платины. Наиболее вероятными мешающими элементами следует считать висмут, хлористый комплекс которого частично соосаждается с сурьмой, и трехвалентный таллий, который полностью осаждается. Однако последний встречается настолько редко и в столь ничтожных количествах, что определению мешать не может. Десятые доли процента висмута также не препятствуют определению сурьмы. Олово, медь, свинец, мышьяк и железо могут попасть в колориметрируемый раствор лишь в ничтожных количествах.

После отделения нерастворимого остатка и выпавших при восстановлении металлов жидкость обрабатывают нитритом натрия до полного окисления железа, сурьмы и других элементов. При этом сурьма переходит в гексахлорантимонат-ион. Если был введен большой избыток нитрита, то его разрушают раствором тиомочевины или 20%-ным (насыщенным) раствором сульфита натрия. Однако любые операции, связанные с процессом восстановления, в этот момент нежелательны, поскольку можно легко восстановить и сурьму. Поэтому необходимо внимательно следить за количеством вводимого окислителя, не допуская большого его избытка. Малый избыток нитрита не оказывает влияния на полученные результаты.

Сурьмянохлористая кислота $HSbCl_6$ в сильной степени подвержена гидролизу, поэтому ее растворы нельзя нагревать и долго держать на холоду, а следует сразу же после обработки нитритом осаждать метилвиолетом. В результате реакции выпадает фиолетово-черный осадок, часто в условиях опыта имеющий почти черный цвет из-за выпадающих одновременно продуктов окисления метилвиолета. Раствор над осадком бывает обычно окрашен в темнооранжевый цвет. Для ускорения коагуляции осадка жидкость взбалтывают и [illegible] затем отфильтровывают.

Вследствие летучести сурьмы при высоких температурах пропитанный осадок нельзя отделить от органических веществ прокаливанием. Поэтому приходится прибегать к окислению их горячей серной кислотой и пергидролем, после чего сурьму можно определять или объемным методом или колориметрически в виде йодистого комплекса в присутствии пиридина. Можно провести колориметрирование и с одним йодистым калием, но для этого требуется значительно больший расход йодистых солей.

Метод позволяет определять сурьму в течение одной смены из партии в 10—15 образцов.

Точность и воспроизводимость результатов не уступают классическому сероводородному методу с объемным окончанием.

Результаты определений по нашему разработанному и прежнему методам приведены в таблице.

Из литературных данных известно, что различные минералогические соединения сурьмы требуют и различных методов разложения для количественного перевода элемента в раствор. Например, сульфидные минералы легко разлагаются сернокислотным методом [2], а окисленные — сплавлением с едкими щелочами или с поташом и серой [3]. Однако в работах Ю. А. Черникова и П. А. Колодуб [4] доказана универсальность кислотного разложения, одинаково пригодного для сульфидных и окисленных минералов различной степени окисления. Поскольку сернокислотное разложение казалось более удовлетворяющим поставленным требованиям, были проведены опыты с целью проверки универсальности этого разложения. Полученные данные полностью подтвердили данные Ю. А. Черникова и П. А. Колодуб, причем удалось установить, что на скорость разложения, особенно окисленных руд, влияет степень измельчения исследуемого материала. Наиболее приемлемым измельчением следует считать —250 меш. Проверка нерастворимых остатков показала при этом измельчении отсутствие сурьмы.

Применяющийся при кислотном разложении сульфат натрия для удобства в работе был заменен пиросульфатом.

Сравнительные результаты определения сурьмы

Анализируемый материал	Найдено сурьмы, %		[illegible]
	[illegible]	[illegible]	
Искусственная смесь, содержащая сурьму	0,16 0,28	0,16 0,28	0 0
Сульфидные руды	[illegible] 0,31 0,02	[illegible] 0,32 0,02	[illegible] —0,01 0
Окисленные руды	0,17 0,08	0,16 0,08	+0,01 0

Ход анализа

0,5 г исследуемого вещества помещают в сухую пробирку (150 × 12), вносят туда же 0,7 г пиросульфата натрия и 1 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают содержимое встря-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

химикам. На пробирку надевают асбестовый колпачок, растворяют его несколько ближе (на 0,5 см) средины к открытому концу. Этот колпачок служит для предохранения от сильного нагрева всей пробирки, отчасти колпачок, которой не должен нагреваться выше 50—70°. Для нагрева пробирку помещают в почти горизонтальное положение на горелку газовую. В первый период разложения прекращают чистучение отдельных сульфидных минералов, которые выделяются газами выносятся в сторону, свободного конца и оседают на стенках пробирки на грани асбестового колпачка. После прекращения выделения их присоединяют к главной массе осторожным подтыскиванием стеклянной палочкой, которую уже не вынимают из пробирки до конца разложения и выделения всей массы. Осторожность необходима для предохранения стекла пробирки от растрескивания стекающими каплями воды, выделившейся обычно в ее холодной части. По время разложения, очищения стенок от сульфидов и окисленных пробирку необходимо держать почти в горизонтальном положении под углом 10—20°.

Конецъ разложения, наступающий обычно через 40—60 мин., следует считать полное исчезновение в жидкой массе темноокрашенных частиц. Если руда сульфидная, то сера в большей своей части выделяется в свободном состоянии, оседаетъ темноокрашенных хлопьями на стенках пробирки около реагирующей массы. Эти хлопьяи также должны быть совершенно прозрачны и не должны содержать видимых механических включений. После разложения нерастворившийся остаток может иметь только серую окраску.

По достижении разложения пробирку снимают с плитки и, не вынимая из нитки, охлаждают на листе асбеста. При этом полезно охлаждающуюся массу распределять стеклянной палочкой тонким слоем по стенкам пробирки. Остывшую твердую массу растворяют при нагревании в 6—7 мл горячей 10%-ной соляной кислоты, для чего пробирку ставят в стаканчик подходящего диаметра, наполненный горячей соляной кислотой со стенками пробирки. Полученную жидкость обрабатывают 25%-ным раствором аммиака в 10%-ной соляной кислоте, иногда добавляя его до 1 мл. Продолжают 5—10 мин. в соляной бане, периодически перемешивая содержимое стенки, прилипшие к стенкам пробирки, прополаскивают 10%-ной соляной кислотой. Общий объем фильтрата, собранного в стакан емкостью 150—100 мл, не должен превышать 20—25 мл.

Промытый осадок выбрасывают, а фильтрат обрабатывают нитратом натрия, видя его небольшими порциями и тщательно перемешивая жидкость. Близость конца окисления железа, олова, сурьмы и других элементов определяют по просветлению темного раствора в месте падения отдельных кристаллов нитрата, после чего его прибавляют особенно осторожно, чтобы не вместо большого избытка окислителя. Конец окисления наступает, когда темная окраска полностью исчезнет, а раствор приобретет чистый желтый цвет. Для максимального разрушения избытка окислителя жидкость тщательно взбалтывают в течение 30—60 сек. и затем сейчас же осаждают сурьму 7—10 мл 1,5%-ного раствора метиленовой в 5%-ной соляной кислоте. Непродолжительным взбалтыванием коагулируют выделившийся почти сферический рыхлый осадок и отфильтровывают его, используя фильтр с красной лентой диаметром 7 см.

Одновременно с осадком сурьмы осаждаются продукты окисления избыточного метиленовой, вследствие чего происходит значительное увеличение осадка, но это не вызывает осложнений, если в растворе нет больших количеств нитрата.

Стекла обмывают три раза промывной жидкостью, содержащей в

500 мл воды 35 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл раствора метиленовой. Фильтр с осадком промывают вновь три последних 5—6 раз. Общий объем фильтрата не должен превышать 70—80 мл.

Промытый осадок с фильтром переносят в стакан, в котором производят окисление, вливают 4 мл серной кислоты (1:1) и ставят на горячую плитку до полного разрушения бумажной массы фильтра. На остывшем, обработанном содержимом стакана 20%-ной перекисью водорода. В первый период вливают по 2—3 мл H_2O_2 при непрерывном взбалтывании. Если разложение прошло недостаточно, жидкость сильно вспенивается устойчивой пеной, но при дальнейшем нагреве окисление это явление почти полностью устраняется. Приходится будить выделение газов, сильно вспенивающие стенки, на прилипшие нерастворенные частицы отстраивают, обмывают стенки и продолжают нагревать жидкость до начала выделения паров серного ангидрида, после чего стенки сейчас же смывают, вливают еще до 1 мл нагревают в течение нагревают до появления паров серного ангидрида. Эту обработку повторяют 3—4 раза, до тех пор, пока после очередного нагревания содержимое стакана перестанет вспениваться в тонкий поет. Все операции длятся от 5 до 10 мин.

Совершенно бесцветную жидкость обмывают, разбавляют 5 мл серной кислоты (1:2) и нагревают сурьму колориметрически [3—5]. Для этого в цилиндр Эстерлиса вносят 5 мл : 10%-ного раствора полного хлор. 1—2 мл 10%-ного свежего раствора перекиси и 1 мл 1%-ного раствора сульфита натрия. Смесь перемешивают и к ней прливают раствор пробы, обмывая стенки разбавленной серной кислотой (1:2). Этой же кислотой объем жидкости доводят до метки.

Полноту восстановления воды проверяют раствором красителя, который вливают, после чего уже восстановления. Краситель сурьмы прибавляют в раствор свободного хлора. Дальнейшие вливания восстановителя лучше производить отдельными каплями в раствор, вылитый для этого в стакан.

Колориметрирование производят сравнивая пробы со шкалой эталонных растворов, которые готовятся одновременно с пробами.

Стандартный раствор готовят с расчетом, чтобы 1 мл его содержал 0,05—0,1 мг сурьмы.

Раствор метиленовой приготовляют, растворяя 1,5 г кристаллического реактива в стуже в малой порции и разводят его в теплой 5%-ной соляной кислоте.

Для работы с сурьмой приготовленный раствор не требуется обрабатывать сероводородом для отделения меди (часто присутствующей в кислотном препарате), как это необходимо выполнять при работе с висмутом или кадмием [6, 7].

Выводы

1. Разработан новый метод количественного выделения сурьмы при анализе горнорудных минералов, основанный на применении метиленовой.

2. Метод достаточно прост, не требует длительного времени и дает удовлетворительную воспроизводимость результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов. Комментарии ВИМС, № 1940, 14 (1948).
2. В. Г. Аренсон. Методы количественного анализа руд и металлургических продуктов цветных, редких и благородных металлов. Цветметиздат (1950).
3. В. Гроссфельд и Н. Лендель. Практическое руководство по минералогическому анализу. вып. 3-4. ОНТИ (1937).
4. Ю. А. Чернихов и П. А. Коваль. Заводская лаборатория, IX, 4 (1940).
5. А. Ю. Ю. Лурье. 3. М. Тальк и Л. К. Фалькенберг. Заводская лаборатория, VIII, 12 (1939).
6. М. А. Пенин. Заводская лаборатория, XIII, 5 (1947).
7. М. А. Пенин. Заводская лаборатория, XIII, 5 (1947).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

химиком. На пробирку надевают асбестовый колпачок, расширяется его несколько ближе (на 0,5 см) к открытому концу. Этот колпачок служит для предохранения от сильного нагрева всей пробирки, открытый конец которой не должен нагреваться выше 50—70°. Для нагрева пробирку помещают в почти горизонтальном положении на горячую плитку. В первый период разложения происходит частичное отделение сульфидных минералов, которые, выделившиеся газами выносятся в сторону открытого конца и оседают на стенках пробирки на грани асбестового колпачка. После прекращения выделения газов присоединяют к главной массе осторожным колтыхиванием стеклянной палочкой, которую уже не вынимают из пробирки до конца разложения и выщелачивания массы. Осторожность необходима для предохранения стекла пробирки от растрескивания стекающими каплями воды, накипяченной обычно в ее холодной части. Во время разложения, окисления стенок от сульфидов и охлаждения пробирку необходимо держать почти в горизонтальном положении под углом 10—20°.

Концом разложения, наступающим обычно через 40—50 мин., следует считать полное исчезновение в жидкой массе темноокрашенных частиц. Если руда сульфидная, то сера в большей своей части выделяется в свободном состоянии, отлагаясь темнокоричневыми корольками на стенках пробирки около реагирующей массы. Эти корольки также должны быть совершенно прозрачны и не должны содержать видимых металлических включений. После разложения нерастворившийся остаток может иметь только серую окраску.

По достижении разложения пробирку снимают с плитки и, не вынимая из щипца, охлаждают на листе асбеста. При этом полезно охлаждающуюся массу распределять стеклянной палочкой тонким слоем по стенкам пробирки. Остывшую твердую массу растворяют при нагревании в 6—7 мл горячей 10%-ной соляной кислоты, для чего пробирку ставят в кипящую водяную баню, периодически перемешивая стеклянной палочкой содержимое пробирки. Полученную жидкость обрабатывают 25%-ным раствором хлорнатриевого аммиака в 10%-ной соляной кислоте, вводя избыток его до 1 мл. Продолжают еще 5—10 мин. в кипящей бане, отфильтровывают нерастворившийся остаток, применяя небольшой тампон из фильтровальной массы и обмывают пробирку и воронку холодной 10%-ной соляной кислотой. Общий объем фильтрата, собранного в стакан емкостью 150—100 мл, не должен превышать 20—25 мл.

Промытый осадок выбрасывают, а фильтрат обрабатывают нитратом натрия, вводя его небольшими порциями и тщательно перемешивая жидкость. Быстрость конца окисления железа, олова, сурьмы и других элементов определяют по просветлению темного раствора в месте падения отдельных кристаллов нитрата, после чего его прибавляют особенно осторожно, чтобы не ввести большого избытка окислителя. Конец окисления наступает, когда темная окраска полностью исчезнет, а раствор приобретет чистый желтый цвет. Для наилучшего разрушения избытка окислителя жидкость тщательно взбалтывают в течение 30—60 сек. и затем сейчас же осаждают сурьму 7—10 мл 1,5%-ного раствора метиленголета в 5%-ной соляной кислоте. Непродолжительным взбалтыванием коагулируют выделившийся почти черный рыхлый осадок и отфильтровывают его, используя фильтр с красной лентой диаметром 7 см.

Одновременно с осадком сурьмы соосаждаются продукты окисления избыточного метиленголета, вследствие чего происходит значительное увеличение осадка, но это не вызывает осложнений, если в растворе нет больших количеств нитрата.

Стакан обмывают три раза промывной жидкостью, содержащей в 500 мл воды 25 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл раствора метиленголета. Фильтр с осадком промывают этой же жидкостью 5—6 раз. Общий объем фильтрата не должен превышать 70—80 мл.

Промытый осадок с фильтром переносят в стакан, в котором проводили осаждение, вводят 4 мл серной кислоты (1:1) и ставят на горячую плитку до полного разрушения бумажной массы фильтра. Не охлаждая, обрабатывают содержимое стакана 20%-ной перекисью водорода. В первый прием вводят до 2—3 мл H_2O_2 при непрерывном взбалтывании. Если разложение пройдет недостаточно, жидкость сильно вспенивается устойчивой пеной, но при нормальном ходе окисления эту пену почти полностью устраняется. Происходит бурное выделение газов, стенки внутренняя стенка, по мере выпаривания интенсивности кипения отмывают, обмывают стекло и продолжают нагревать жидкость до начала выделения паров серного ангидрида, после чего стакан сейчас же снимают, вводят еще до 1 мл перекиси и вновь нагревают до появления паров серного ангидрида. Эту обработку повторяют 3—4 раза, до тех пор, пока после очередного нагревания содержимое стакана перестанет окрашиваться в темный цвет. Вся операция длится от 5 до 10 мин.

Совершенно бесцветную жидкость сливают, разбавляют 5 мл серной кислоты (1:3) и определяют сурьму электрогравиметрически [3—5]. Для этого в цилиндр Эрлемейера вводят 5 мл 10%-ного раствора солянокислого кадмия, 1—2 мл 10%-ного водного раствора гидразина и 1 мл 1%-ного раствора сульфата натрия. Смесь перемешивают и в ней вращают раствор пробы, обмывая стенки разбавленной серной кислотой (1:3). Этой же кислотой объем жидкости доводят до метки.

Полноту восстановления ведут проверяют раствором красильны, который вводят, когда под уже восстановлен. Краска служит контролем начала выделения в растворе свободного олова. Дополнительное введение восстановителя лучше производить отдельными каплями в раствор, вылитый для этого в стакан.

Колориметрирование проводят сравнивая пробы со шкалой эталонных растворов, которые готовятся одновременно с пробами.

Стандартный раствор готовят с расчетом, чтобы 1 мл его содержал 0,05—0,1 мг сурьмы.

Раствор метиленголета, приготовляют, растворяя 1,5 г кристаллического реактива в стакане в малой порции и растворяя его в теплой 5%-ной соляной кислоте.

Для работы с сурьмой приготовленный раствор не требуется обрабатывать сероводородом для отделения меди (часто присутствующей в продажном препарате), как это необходимо выполнять при работе с железом или кадмием [6, 7].

Выводы

1. Разработан новый метод количественного выделения сурьмы при анализе горнорудных вольфрамовых, основанный на применении метиленголета.

2. Метод достаточно прост, не требует длительного времени и дает удовлетворительно воспроизводимость результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов. Бюллетень ВИОС, № 1 (1945), 14 (1946).
2. В. Г. Агеенков. Методы технического анализа руд и металлургических продуктов черных, цветных и драгоценных металлов. Цветметиздат (1932).
3. В. Гильдебранд и Н. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, изд. 2-е, ОНТИ (1937).
4. Ю. А. Чернышев и П. А. Коз. Заводская лаборатория, 11, 4 (1942).
5. Ю. Ю. Лурье, Э. М. Тель и Л. Б. Фридманис. Заводская лаборатория, VIII, 11 (1939).
6. М. А. Прянк. Бюллетень ВИОС, № 1 (1946).
7. М. А. Прянк. Заводская лаборатория, XIII, 5 (1947).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

А. Н. ХАЛАН

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЗАКАЛОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Получение при закалке высоких свойств, максимально достижимой напряженности и отсутствие трещин возможно лишь в том случае, если мы можем управлять процессом охлаждения при закалке. Этим и определяется задача изучения закалочных сред.

Перед исследователями закалочных сред стоит, однако, и некоторые более конкретные и узкие задачи, а именно:

1. Изыскание сред, обеспечивающих охлаждение более резкое, чем вода и, вместе с тем, не вызывающих образования трещин и волосок при закалке.

2. Изыскание относительно дешевых заменителей растительных масел в ряду минеральных масел или, вообще, замена масел немасляными средами.

3. Изыскание «промежуточных» сред, т. е. сред, которые по своей охлаждающей способности занимали бы среднее положение между водой и маслом или приближались к воде, а в отношении трещин при закалке были бы подобны маслам.

При изучении опубликованной по этому вопросу литературы особенно четко видна неудовлетворительная изученность вопроса и полная несопоставимость и противоречивость данных и заключений различных авторов.

Различие в выводах связано в основном с коренными различиями в методике исследования и, в большей мере, с различием критериев оценки охлаждающей способности.

Вопросу о методике исследования и критериям оценки и посвящена настоящая статья.

Выбор критерия оценки

Критерий оценки закалочных сред должен быть таким, чтобы минимальным установившимся характеристиками сред не менялись бы от исследования к исследованию, в зависимости от химического состава стали, размеров закаливаемых образцов, времени закалки, методики испытания и т. д.

Это общее положение является, казалось бы, совершенно элементарным и очевидным, однако мы часто вовсе пренебрегают или недостаточно его учитываем.

Оценка по твердости. Проверка по твердости является простейшим и довольно распространенным методом контроля стальных изделий. Это объясняется отчасти тем, что по твердости можно довольно надежно судить о целом ряде свойств стали.

Однако зависимость получаемых результатов от типа образцов, состава сталей и других факторов приводит к заключению, что оценка закалочных сред только по критерию твердости является необоснованной и может привести к грубым ошибкам.

Оценка калориметрическим методом. Анализ ряда опубликованных работ, в которых применялся калориметрический метод оценки охлаждающей способности закалочных сред, показал, что при этом получаются значительно, в то и крайно ошибочные выводы.

Оценка по температурной кривой. Обязательной кривой использованная температурных кривых охлаждения при закалке в качестве критерия оценки закалочных сред является их точность.

Если, однако, мы имеем достаточно точные температурные кривые, то необходимо еще выбрать надежный критерий оценки.

Ле-Шателье [1] в качестве критерия выбрал продолжительность охлаждения (в центре жидкого образца $d = 18$ мм и $l = 18$ мм) от 700 до 100°, так как по воззрениям того времени (1904 г.) он не имел основний выделить в интервале охлаждения начальное и конечное участки.

В разное время были предложены и другие критерии, связанные с продолжительностью охлаждения (время охлаждения от 700 до 150°, от 700 до 200° и от 650 до 375°). Сюда же относятся принятые за последние годы в США определения продолжительности охлаждения (средней скорости от начальной температуры до среднетемпературы) и т. д.

Довольно многочисленные работы, в которых об охлаждающей способности закалочных сред судили по температурным кривым охлаждения стальных образцов, дали ряд ценных результатов. Все же такие кривые не могут служить универсальным критерием, так как их сопоставление затруднительно, а рассчитываемые по ним средние скорости охлаждения в отдельных температурных интервалах недостаточно показательны.

Оценка по кривой скоростей охлаждения в функции температуры образца. Для оценки условий охлаждения при закалке представляют значительный интерес предложенные Ленсой кривые скоростей охлаждения в функции температуры охлаждаемого образца, а не кривые скоростей охлаждения в функции времени, которыми пользовался Ле-Шателье и др.

Эти кривые $\frac{dt}{d\tau} = f(T)$ значительно нагляднее, чем температурные кривые, но, будучи снятыми для какого-нибудь промышленного стального образца, они, так же как и температурные кривые, не могут служить критерием оценки закалочных сред.

Если же кривые скоростей охлаждения будут даны для серебряного шарика диаметром 20 мм, температура в центре которого, в силу с высокой теплопроводностью серебра, близка к температуре поверхности [2]*, то такие кривые будут наиболее отражать те особенности охлаждения, которые обусловлены специфическими особенностями закалочной среды.

Такие кривые, полученные при охлаждении шарика с постоянной температурой (800°) в постоянном объеме жидкости (1 л), Розе назвал характеристическими кривыми, так как по ним можно подсчитать коэффициент теплопередачи и, таким образом, получить исчерпывающую оценку охлаждающей способности закалочной среды.

Ряд моментов, касающихся использования характеристических кривых, был в работе Розе неправильно или обойдены. Отметим самый существенный из таких моментов.

Типичным определенным требованием к хорошей закалочной среде является следующее: «Хорошая закалочная среда должна обладать наибольшей охлаждающей способностью в температурной области (650—500°), чтобы предотвратить структуры не расплавлялся в троостит, а возможно медленно в интервале 300—200°, чтобы уменьшить вероятность трещинообразования» [3]. Эта формулировка нуждается в уточнении.

В каком интервалом мы имеем, в тем в большей мере, чем

---

1 Как показывает расчет, например при скорости охлаждения 300 градусов, у сферического шарика диаметром 20 мм разность температур центра поверхности не превышает 20°, между тем как для шарика вдвое с таким же диаметром она составляет 180°.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

больше сечение, мы обязаны считаться с перепадом температур между поверхностью и центром. В

Рис. 1. Общий вид установки

результате наличия такого перепада, к моменту, когда центр изделия переходит через интервал перлитного превращения, в связи с чем требуется повышенная скорость охлаждения, температура на поверхности оказывается значительно более низкой. Поэтому обеспечить достаточно большую скорость охлаждения в центре при переходе через перлитный интервал можно только в том случае, если и при относительно низких температурах на контактирующей с жидкостью поверхности охлаждающая способность жидкости будет еще достаточно велика.

Отсюда следует, что определение «оптимальной» охлаждающей среды не может быть постоянным для изделий разных масс, хотя бы и одной и той же марки стали. Таким образом, масса изделия оказывается самостоятельным фактором, который нельзя исключать при оценке закалочных сред. В этом и кроется причина многочисленных противоречий между исследователями, производившими опыты на образцах, значительно различающихся по сечениям.

Характеристические кривые позволяют получить данные, не относящиеся к определенной марке или сечению, но вместе с тем легко используемые для суждения о применимости среды для конкретной марки стали (если известна ее S-образная или, лучше, тех называемая термокинетическая кривая) и для изделий заданных сечений.

Что касается получения характеристических кривых, то, как показали наши опыты, весьма сложную методику Розе можно значительно упростить, сохранив все достоинства метода.

Опытная установка и методика

Нагревательно - охладительная установка. Нагрев серебряного шарика до постоянной температуры (800°) и автоматический перенос его в охлаждающую среду с одновременным сообщением ему, если это было нужно, кругового движения с постоянной скоростью (25 см/сек) осуществляли на специально построенной для этой цели установке, показанной на рис. 1.

В печи 1 нагревается шарик (рис. 2), тонкостенный (0,5 мм) листовой 2 которого связан с направляющим поводком 3, совершающим

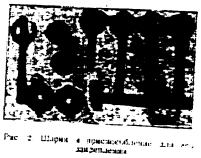


Рис. 2. Шарик с приспособлением для его закручивания

возвратно-поступательное движение, и осью 4, получающей вращение от 50-вт синхронного мотора 5 через передачи 6 и ременный привод 7. Освобождение коромысла 8,

находящегося под воздействием противовеса, входящего в масляный демпфер 9, осуществляется электромагнитом 10 с синхронным включением. При этом шарик вносится в масляный бачок 11. Включение мотора, а следовательно, сообщение движения шарику, производит электромагнитом 12 при срабатывании электромагнита 10 и кратковременного замыкания дополнительной обмотки мотора при помощи не показанной на рисунке контактной группы (в тот момент, когда шарик находится примерно в 30 мм от уровня жидкости). Охлаждающая жидкость нагревается до нужной температуры электропечами в дюзах 14 через электрические нагреватели. При погружении шарика в жидкость частицы (на глубину 15 мм) погружаются в хвостовик общей длины которого ~45 мм. Хромель-алюмелевая термопара с электродами диаметром 0,5 мм вводится к центру шарика через 2-канальный капилляр диаметром 3 мм. Для обеспечения лучшего контакта на дно канала засыпалась мелкая серебряная стружка, кроме того в верхней части хвостовика было устроено приспособление, препятствующее смещению капилляра. Продолжительность переноса шарика составляла ~1,4 сек.

Регистрирующая установка. Автоматическая регистрация температуры производилась на установке, снабженной коротковолновым (практически безынерционным) гальванометром, с возможностью получать фотозапись в крупном масштабе (масштаб времени 1 сек. — от 4 до 90 мм, масштаб температур ~ 11 — 1 мм).

Расшифровка кривых и анализ погрешностей. Для расшифровки кривых (определение точек начальных) применялся автоколлимационный на точной делительной машине транспортир диаметром ~50 с 250 делениями с делениями через каждый градус, нанесенными с нижней его стороны (для избежания параллакса). Как показал анализ погрешностей (из-за ограниченности места дуга не превышала), максимально возможная ошибка в определении скоростей охлаждения составляла, в зависимости от условий записи, для скоростей до 300 град/сек не выше 7,2—19 град/сек и для скоростей свыше 500 градусов не выше 27 град/сек, т. е. была заведомо меньше 6%.

Рис. 3. Пересчет [illegible] скорости с [illegible]

Повторяемость результатов. Для проверки повторяемости результатов не только в пределах работы, но и на всем ее протяжении проводились контрольные опыты, обычно через 8—10 опытов. Как правило, наблюдались очень хорошая повторяемость, но даже в худших случаях (рис. 3) повторяемость была вполне удовлетворительной, так как расхождения имели место только на участке максимальных скоростей.

Охлаждающая способность масляных сред

Чтобы иллюстрировать метод получения и обработки характеристических кривых, мы рассмотрим здесь лишь несколько примеров.

Охлаждающая способность воды. Изучение охлаждающей способности воды представляет значительный интерес. Существует взгляд, что ее можно заменить нагретой водой. Один исследователь опровергает это положение, другие его подтверждают.

Уже тот факт, что оценка степени влияния нагрева воды на ее охлаждающую способность зависит прежде всего от величины скорости тепл-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

больше сечение, мы обязаны считаться с перепадом температур между поверхностью и центром. В

Рис. 1. Общий вид установки

результате наличия такого перепада, к моменту, когда центр изделия переходит через интервал перлитного превращения, в связи с чем требуется повышенная скорость охлаждения, температура на поверхности оказывается значительно более низкой. Поэтому обеспечить достаточно большую скорость охлаждения в центре при переходе через перлитный интервал можно только в том случае, если и при относительно низких температурах на контактирующей с жидкостью поверхности охлаждающая способность жидкости будет еще достаточно велика.

Отсюда следует, что определение «оптимальной» охлаждающей среды не может быть постоянным для изделий разных масс, хотя бы и одной и той же марки стали. Таким образом, масса изделия оказывается самостоятельным фактором, который нельзя исключить при оценке закалочных сред. В этом и кроется причина многочисленных противоречий между исследователями, производившими опыты на образцах, значительно различающихся по сечениям.

Характеристическим кривые позволяют получить данные, не относящиеся к определенной марке или формуле, но вместе с тем легко используемые для суждения о применимости среды для конкретной марки стали (если известна ее S-образная или, лучше, так называемая термокинетическая кривая) и для изделий заданных сечений.

Что касается получения характеристических кривых, то, как показали наши опыты, весьма сложную методику Рое можно значительно упростить, сохранив все достоинства метода.

Опытная установка и методика

Нагревательно-охладительная установка. Нагрев серебряного шарика до постоянной температуры (800°) в автоматический перенос его в охлаждающую среду с одновременным сообщением ему, если это было нужно, кругового движения с постоянной скоростью (25 см/сек) осуществлялся на специально построенной для этой цели установке, показанной на рис. 1.

В печи 1 нагревается шарик (рис. 2), тонкостенный (0,5 мм) цилиндр 2 которого связан с нагревательным поводком 3, совершающим

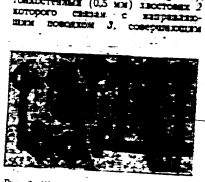


Рис. 2. Шарик и приспособление для его закрепления

возвратно-поступательные движения, и осью 4, получающей вращение от 50-вт синхронного мотора 5 через передачи 6 и ременный привод 7. Освобождение коромысла 8,

находящегося под воздействием противовеса, входящего в кислый демпфер 9, осуществляется электромагнитом 10 с ключевым включением. При этом шарик погружается в закалочный бачок 11. Включение мотора, а следовательно, сообщение движения шарику, происходит механически, вследствие замыкания рубильника 12 при срабатывании электромагнита 10 и кратковременного замыкания дополнительной обмотки мотора при помощи ее вспомогательной на рисунке контактной группы (в тот момент, когда шарик, находится примерно в 30 мм от уровня жидкости). Охлаждающая жидкость нагревается до нужной температуры электрическими в днище бачка электрическими нагревателями. При погружении шарика в жидкость частицы (на глубину 15 мм) погружаются в хвостовик, общая длина которого — 45 мм. Хромель-алюмелевая термопара с электродами диаметром 0,5 мм вводилась к центру шарика через 2-канальный капилляр диаметром 3 мм. Для обеспечения хорошего контакта на дно шарика засыпалась мелкая серебряная стружка, кроме того в верхней части хвостовика было устроено предохранение, препятствующее окислению капилляра. Продолжительность погружения шарика составляла ~1,4 сек.

Регистрирующая установка. Автоматическая регистрация температуры производилась на установке, снабженной коротковолновым (практически безынерционным) гальванометром, и позволяла получать фотозапись в крупном масштабе (масштаб времени 1 сек — от 4 до 90 мм и масштаб температур ~ 11° — 1 мм).

Расшифровка кривых и анализ погрешностей. Для расшифровки кривых (определение угла касательных) применялся изготовленный на точной делительной машине транспортир размером 250 × 250 из плексигласа с делениями через каждый градус, нанесенными с нижней его стороны (для избежания параллакса). Как показал анализ погрешностей (из-за ограниченности места здесь не приводимый), максимальная возможная ошибка в определении скоростей охлаждения составляла, в зависимости от условий записи, для скоростей до 300 град/сек не выше 7,5—19 град/сек и для скоростей свыше 600 град/сек не выше 27 град/сек, т. е. была допустимо низкой 6%.

Рис. 3. Пример определения ... (кривая с малыми высотами над осью)

Повторяемость результатов. Для проверки воспроизводимости результатов не только в качестве работы, но и на всем ее протяжении производились контрольные опыты, обычно через 8—10 опытов. Как правило, наблюдалась очень хорошая повторяемость, но даже в нулевых случаях (рис. 3) повторяемость была вполне удовлетворительной, так как расхождения имели место только на участке максимальных скоростей.

Охлаждающая способность закалочных сред

Чтобы иллюстрировать метод получения и обработки характеристических кривых, мы рассмотрим здесь лишь несколько примеров.

Охлаждающая способность воды. Изучение охлаждающей способности воды представляет значительный интерес. Существует мнение, что было можно заменять нагретой водой. Опыт исследователя опровергает это положение, другие его подтверждают.

Кроме того от опытов стоимости нагрева воды на ее охлаждающую способность зависит оценка влияния величины скрытой теп-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

лоты испарения (или полной теплоты испарения) на охлаждающую способность жидких сред. Противоречия во взглядах по этому вопросу очень велики. Так, Смирнов в

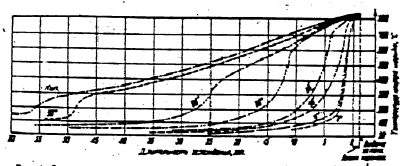


Рис. 4. Охлаждение вольфрамовых стержней $d = 20$ мм в дистиллированной воде

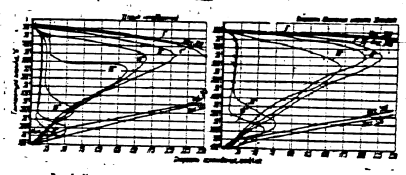


Рис. 5. Характеристические кривые для дистиллированной воды

Бабошин [4], считавшие полную теплоту испарения определяющим фактором в течение всего интервала охлаждения, подтверждают свое мнение тем, что до определенной температуры (по их опытам 70°) нагрев воды не сказывается в уменьшении ее охлаждающей способности, а на основании литературных данных они утверждают далее, что, *хотя горячая вода и дает скорости охлаждения, промежуточные между водой и маслом*, применение ее неудобно.

Стюарт [5] указывает, что падение охлаждающей способности из-за нагрева воды составляет при нагреве от 20 до 40° около 21%, а при нагреве от 20 до 60° около 50%.

Фрем [6] сообщается на то, что ниже 37,5° горячая вода дает повышенные скорости охлаждения по сравнению с маслом.

На некоторые из этих вопросов мы постараемся ответить. На рис. 4 и 5 приведены температурные кривые охлаждения и характеристические кривые охлаждающей способности дистиллированной воды[1] с температурой от 0 до 100°.

Рассмотрение этих кривых позволяет четко установить следующее: *не существует критической температуры воды, с которой только и начинают уменьшаться ее охлаждающие способности*. На только нагрев до 40—50 или 80°, но даже нагрев с 0 до 11° или с 11 до 30° весьма существенно сказывается на охлаждающей способности воды. Влияние нагрева воды выражается в понижении скоростей охлаждения при высоких температурах образца и в повышении скоростей охлаждения при низких температурах (табл. 1).

Таблица 1

Температура воды	Скорости охлаждения в градусах при температуре образца 650°		800°		850°		300°	
	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$	$\frac{d\theta}{d\tau}$
20	1,00	100	1,67	100	1,71	100	48	100
60	1,50	77	1,68	84	1,60	85	54	113
80	1,90	58	1,71	70	1,58	78	58	121
95	2,1	52	2,00	61	1,58	61	64	127

Нагрев воды, например, до 60°, т. е. утвержденный по сравнению с нагревом до 80—85°, который будто бы приводит к результатам, «аналогичным охлаждению в масле», в действительности очень сильно снижает охлаждающую способность в области 650—550° и на 30% повышает скорость охлаждения при 300°. Отсюда следует, что *нагрев воды никоим не способствует ее высокотемпературным свойствам лишь*. Определенные изделия из некоторых марок стали, нормально закаливаемые в масле, не дают закалки в воде, нагретой до 60—80°, а другие закаливаются, но дают повышенное количество трещин.

Вода, нагретая до температуры 40° и выше, характеризуется тем, что ее охлаждающая способность не только относительно высока, по сравнению с маслом, но и больше (при низких температурах образца), чем у воды при 20°. Следовательно, практикуемый иногда в конструктивных производствах нагрев воды до 40—50° для предупреждения трещин является ошибочным. Если по ряду марок стали и сечения изделия такой нагрев не приводит к повышению резкости закалки, он обычно сопровождается в повышении трещинообразования.

Охлаждение в глицерине и его водных растворах. Лешин [7], исследовавший закаливающую способность глицериновых растворов, пришел к заключению, что глицерин и его растворы позволяют осуществить полную гамму резкостей закалки, как промежуточную между водой и маслом, так и более мягкие, чем масло в масле.

Спитцнаген [8] считает, что из чистых видов глицерин закаливает очень слабо, приближаясь к минеральным минеральным маслам, а при разбавлении его на 50% водой он делает не менее энергично, чем вода. При употреблении было разбавленного глицерина, возможному, можно достигнуть благоприятных результатов.

В последнее время Ричардс [9] в статье, специально посвященной применению глицерина при закалке стали, высказал взгляды, аналогичные утверждениям Лешина.

Результаты ряда опытов приведены на рис. 6, на котором даны фотографии фотозаписи температурных кривых и расшифровка их в виде кривых $\frac{d\theta}{d\tau} = f(\theta)$ для водопроводного, чистого глицерина и 50%-ного водного раствора глицерина. Сопоставляя эти кривые, можно сделать следующие выводы.

1. Наивысшая закаливающая способность чистого глицерина обусловливается большими скоростями охлаждения в интервале 700—450°, которого устраивающие как растительных, так и большинству минеральных масел.

2. Для закалки изделий из стали с низкой критической скоростью, которые дают закалку в глицерине, последний не является вполне хорошей средой из-за резко выраженного максимума скорости охлаждения в интервале 550—450°.

3. Характеристическая кривая для 50%-ного раствора глицерина

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

в воде еще менее благоприятна, а потому ошибочно и безнадежно искать заменителей масла в ряду водных растворов глицерина с концентрацией промежуточной между 50 и 100%.

Минеральные масла Вапор, Велосит и машинное С. На рис. 7 приведены отрезки температурных кривых охлаждения и характеристические кривые для трех минеральных масел при температуре масла 30—35°, а на рис. 8 характеристические кривые масла Вапор при температуре масла от 35 до 180°. На основании рассмотрения этих кривых рис. 7 и 8 могут быть сделаны, в частности, следующие выводы.

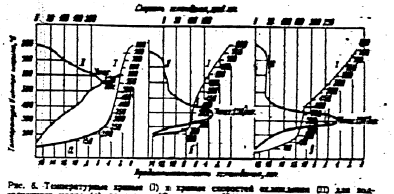


Рис. 6. Температурные кривые (I) и кривые скоростей охлаждения (II) для подсолнечного масла (а), глицерина (б) и для 50%-ного раствора глицерина в воде (в) при температуре 40°

I. Характеристическая кривая масла Велосит по виду ближе к характеристическим кривым для нагретой воды (четкий максимум при относительно низких температурах, отвечающий разрушению паровой рубашки). В противоположность этому из характеристиче-

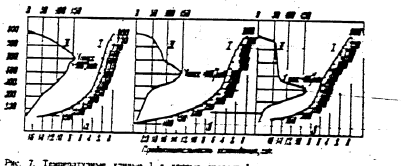


Рис. 7. Температурные кривые 1 и кривые скоростей охлаждения: а — для масел Вапор T (t = 35°); б — машинного С (t = 30°); в, г — для Велосит (t = 30°)

ской кривой масла Вапор наличие стадии замкнутой паровой рубашки не выявляется. Машинное масло С и другие исследованные нами минеральные масла занимают промежуточное положение между легким маслом Велосит и Вапор.

2. В противоположность выводам американской работы Сарджента [10] кривая скорости охлаждения масла (рис. 8), по не имеет специфического для каждого из изученных масел вида характеристической кривой.

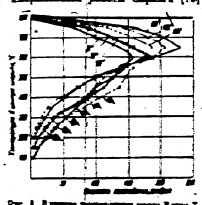


Рис. 8. Изменение температуры масла Вапор T на его охлаждающую способность

и др., проведенные опыты показали, что температура масла хотя и сильно влияет на охлаждающую способность масла (в зависимости от сорта масла) на охлаждающей способности масла (рис. 8), но не имеет специфического для каждого из изученных масел вида характеристической кривой.

Заключение

На основании сравнительного анализа различных критериев оценки охлаждающей способности закалочных сред показаны преимущества оценки по характеристическим кривым охлаждающей способности.

Дано описание разработанной автором методики снятия характеристических кривых и на ряде примеров иллюстрирование использования характеристических кривых при сравнении разных закалочных сред и установлении ряда вопросов, выдвинутых с минералогическим охлаждением при закалке в жидких средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ле-Шателье. Вст. de Métallurgie, t. I, 475 (1904).
2. Розе. Arch. f. Eisenhüttenwesen, февраль, 343 (1940).
3. П. Кузнецов. Вестник машиностроения, 6—10, 54 (1940).
4. Сидоренко и Бабенко. Заводская лаборатория 3, ремесл. средст. Ремесл 1 (1933).
5. Стюарт. Trans. Am., сентябрь, 45 (1940).
6. Фрейн. Заводская сталь (1933).
7. Лянгер. Вст. de Métallurgie, 2, 299 (1933).
8. В. Скотников. Вестник металлопромышленности, 6—8, 82 (1934).
9. Рикардс. Techn. Zentralblatt f. techn. Metallk. № 21/22, 386 (1940).
10. Сарджент, Лебедевский и Александер. Trans. A. S. M. t. 32, 48 (1944).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Г. С. ЖДАНОВ, З. В. МИНЕРВИНА и А. А. ИЗЮМОВА

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАРБОРУНДОВ (ПРЕПАРАТОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ)

(Физико-химический институт им. Карпова)

В системе кремний-углерод известно соединение состава SiC — карборунд, имеющее связи различных модификаций [1—4]. В литературе почти отсутствуют данные об условиях образования модификаций карборунда. Неизвестны также соотношения количеств различных модификаций в технических карборундах, представляющих собой смеси кристаллов различной величины и различной структуры.

Знание фазового состава технических карборундов, особенно в связи с изучением физико-химических условий их образования и свойств, важно с практической и научной точек зрения.

Тип модификаций крупных кристаллов карборунда можно установить гониометрическим измерением или рентгеновскими методами исследования. Для определения фазового состава кристаллических порошков во многих случаях применялся метод рентгеновского фазового анализа (исследование микрокристаллических порошков по методу Дебая). Этот метод, повидимому, является единственным прямым способом решения поставленной задачи.

В настоящей работе мы указывали полученные нами данные по составу некоторых технических карборундов.

Вычисление межплоскостных расстояний и выделение линий на дебаеграммах карборунда

Для первых трех модификаций межплоскостные расстояния d вычислялись по формуле

$$d = n_z a \sqrt{\frac{6}{3 n_z^2 + 9 n^2}}, \qquad (1)$$

где n_z — слойность по гексагональной оси, a — период решетки в плоскости базиса, $n = H + K + L$, h, k, l — гексагональные индексы Миллера. Это соотношение получается преобразованием квадратичной формы гексагонального кристалла с учетом того, что структуры карборунда могут быть описаны, как плотные шаровые упаковки [5].

3-SiC (кубический) удобнее рассматривать в кубической системе координат. Тогда формула упрощается

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}, \qquad (2)$$

H, K, L — миллеровские индексы в кубической системе. Рассчитывались только непогашенные линии. Условия погасания, выведенные на основании экспериментальных данных и подтверждаемые расчетом структурных амплитуд, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия появления для различных модификаций

($n = 0, 1, 2 \ldots$)

Модификация	SiC I	SiC II	SiC III	3-SiC
$h - k = 3n$ $h - k \neq 3n$	$l = 3n$ $l = 3n$	$l = 6n$ $l = 6n$	$l \neq 4n$ нет погасаний	(H, K, L) смешанные

[1] Некоторые из них широко распространены, как, например, SiC I, SiC II, SiC III и кубический 3-SiC, другие — встречаются крайне редко.

Таблица 2

Сводная таблица расчетных и экспериментальных данных по дебаеграммам карборунда смешанных

Расшифрованные линии помечены знаками: △ — SiC I, ○ — SiC II, □ — SiC III, ◇ — 3-SiC

№ п/п	Дебаеграммы	I/I_{max}	Интенсивность I	Интенсивность II	Интенсивность III	Интенсивность 3	Расстояния d по дебаеграммам SiC I	SiC II	SiC III	Расстояния d по дебаеграммам 3-SiC	Экспериментальные данные	Теоретические данные	Экспериментальные данные	Теоретические данные	Экспериментальные данные	Теоретические данные	№ 2-1	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	I □	17,3	8	—	100	—	—	—	—	—	17,3	10	—	—	—	—	17,3	14
2	I	17,3	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	I	17,3	8,5	—	—	—	17,3	18	17,6	13	—	—	17,3	21	17,6	16	—	—
4	III	17,3	8,5	—	17	—	17,3	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	II □ ○	15,3	40	23	25	100	15,3	25	15,2	25	15,3	23	15,3	40	15,3	36	15,1	38
6	I	13,3	12	—	—	—	13,3	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	II □	13,3	12	23	23	—	—	—	13,3	25	13,3	20	13,3	12	13,4	20	13,4	23
8	I	13,3	12	—	—	—	13,3	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	I ○	13,3	12	23	23	—	13,1	6	13,1	14	13,1	7	13,3	9	13,2	4	—	—
10	I	13,3	12	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	II □	13,3	12	—	7	—	13,3	10	—	—	13,3	10	—	—	—	—	13,1	8
12	I ○	13,3	12	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	I	13,3	12	—	—	—	13,3	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	I	13,3	12	—	—	—	13,3	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	III ○	13,3	12	—	4	—	13,3	3,5	—	—	13,3	5	—	—	13,2	4	13,1	7
16	I	13,3	12	—	—	—	13,3	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	I	13,3	12	—	—	—	13,3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	II ○	13,3	12	—	7	—	—	—	13,3	6	—	—	13,0	10	13,3	4	—	—
19	III	13,3	12	—	13	—	13,3	13	—	—	13,1	13	—	—	13,1	16	13,0	14
20	I □ III ○	13,3	12	55	36	—	13,1	55	13,0	55	13,1	55	13,3	55	13,1	55	13,4	55
21	I	12,3	20	—	—	—	12,3	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	II △	12,3	20	—	18	20	—	—	12,3	25	12,3	20	12,3	20	12,3	20	12,1	43
23	I □	12,3	20	14	—	—	12,3	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	I □	12,3	20	10	6	3	12,3	6	12,3	4	—	—	—	—	—	—	—	—
25	III	12,3	20	14	—	7	—	—	—	—	12,2	25	—	—	—	—	12,2	25
26	I □ III □	12,3	20	65	25	67	12,3	25	12,3	55	—	—	12,3	25	12,3	35	—	—
27	I □ III	12,3	20	17	7	12	12,3	6	12,0	10	12,1	14	12,1	16	12,1	10	12,1	14
28	I	12,3	20	6	—	—	12,3	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	I	12,3	20	6	—	—	12,3	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	III	12,3	20	11	7	3	10	12,1	6	12,1	10	12,9	6	—	12,2	6	12,9	10
	I □ III	12,3	20	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	III	12,3	20	5	3	—	12,1	7,5	—	—	12,1	5	—	—	12,1	5	12,0	6
31	I ○	11,5	5	—	—	—	—	—	11,4	6	—	—	11,5	4	11,5	3	—	—
32	I	11,5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	I	11,5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	I	11,5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	I ○	11,5	5	—	—	—	—	—	—	—	11,5	3	—	—	11,5	3	11,4	4

Интерференции с выделенными удовлетворительными общему из этих условий, не могут наблюдаться на рентгенограммах.

Результаты расчета положения линий разных модификаций на рентгенограммах помещены в табл. 2[1]. Расстояния d линий от центра рентгенограммы для Аl$_2$ излучения

[1] В табл. 2 приведены только 30 линий из 120. Полные таблицы приведены в отчете авторов по этой работе.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

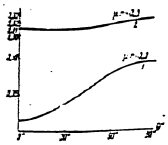
вида для камеры с диаметром 57,3 мм, причем в рассчитанные значения введена поправка, взятая из экспериментальной калибровочной кривой и обусловленная поглощением лучей в образце. Значения поправок следующие:

λ, мм	10,8—30,4	30,4—39,8	39,8—69,7	> 69,7
ΔI	+0,4	+0,5	+0,8	+0,7

Вычисление интенсивностей линий

Относительная интенсивность линий на дебеграммах рассчитывалась по формуле для порошка, состоящего из идеально-мозаичных кристаллов. Для каждой модификации брались соответствующие структурные амплитуды [1].

Множитель поглощения вводился по таблицам Бродлея [5] для $\mu r = 3{,}0$ (принималось, что радиус дебаевского столбика равен 0,4 мм,



Абсорбционный множитель для метода Дебая: 1 — для Kα меди; 2 — для Kα молибдена

коэффициент заполнения ~ 0,7 и коэффициент поглощения K меди в карборунде $\mu_{Sic} = 110$).

Как видно из кривой 1 (см. рисунок), абсорбция уменьшает интенсивность передних линий рентгенограммы по сравнению с задними примерно в 4 раза, что находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Для Kα молибдена μr оказывается равным 0,3, и поправкой на поглощение можно пренебречь, как видно из кривой 2, построенной по данным Классена [7].

Поправка на тепловое движение нами не вводилась, так как благодаря высокой характеристической температуре карборунда эта поправка не превышает 5%, что значительно меньше погрешности при визуальной оценке интенсивности.

Значение атомных рассеяний f_C и f_{Mo}, множителей Лоренца, поляризации и повторяемости взяты из справочника [8]. Результаты расчета интенсивностей I также приведены в табл. 2.

Условия получения рентгенограмм и техника их измерений

Рентгеносъемка производилась на электронной трубке завода «Светлана» с мелким фокусом и окошками из гетинакса в обычной камере Дебая диаметром 57,3 мм. Образцы готовились измельчением монокристаллов или мелкокристаллических фракций в ступке Абиха. Мелко истолченные порошки просеивались через сито из шелка и набивались в тонкостенные полуоловянные капилляры диаметром 0,7 мм. Образец во время экспозиции равномерно вращался. Экспозиция для двусторонней рентгеновской пленки «Ильфорд» составляла 8—20 час. при 7,5 ма и 35 кв.

Положения линий на рентгенограмме измерялись миллиметровой линейкой с точностью до ±0,1 мм (визуально). Интенсивности определялись также визуально сравнением с интенсивностями линий одной из рентгенограмм, оцененных в каждой шкале по 4 и 3 рефлексам [7].

Шкала интенсивностей

№ марки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Оценка интенсивности	100	55	35	18	10	6	3,5	1,8	1

Сравнение результатов промеров одной и той же рентгенограммы различными наблюдателями показывает, что максимальное расхождение в отсчетах положений линий не превышает 0,5 мм, а в оценке интенсивностей 1 балла.

Сравнение результатов измерений рентгенограмм с расчетом

Для облегчения анализа состава технических карборундов, представляющих собой большей частью смеси различных модификаций карбида кремния, нами был снят ряд эталонных рентгенограмм с индивидуальных модификаций: а) с точечного кристалла черного карборунда 1-й модификации, найденного в куче заводской плавки вблизи электрода, б) с точечных кристаллов SiC II из полузаводской плавки обычного карборунда, в) с точечных кристаллов SiC III обрезка № 23 из опытной плавки с кристаллой в шихту некоторого количества бора, произведенной лабораторией твердых соединений нашего института.

Мы сочли возможным использовать их в качестве эталонов, так как содержание бора по данным химического анализа составляет всего 1%. Даже при полном вхождении такого количества бора в решетку карборунда, изменение размеров ячейки кристалла и его рассеивающей способности настолько мало, что практически не должно отразиться на рентгенограмме. Отбор кристаллов для съемки эталонных рентгенограмм проводился гониометрически или по двуцветным. В табл. 2 приведены эталонные рентгенограммы I, II и III модификаций. Сравнение их с расчетными данными явилось экспериментальной проверкой, полным подтверждением правильности наших расчетов. Отклонения не превышают, в основном, возможной ошибки визуального отсчета: 0,1—0,2 мм в определении положений линий и 1—2 балла в оценке интенсивностей, причем, как правило, большие отклонения встречаются для более слабых линий.

В табл. 3 сравниваются с расчетом так опубликованные в литературе [1, 9] данные промеров дебеграмм кубического аморфного карборунда, содержащего почти в чистом виде β-SiC.

Для американского кубического карборунда, снятого на молибденовом излучении, в соответствии с вышесказанным, расчет интенсивностей дан без поправки на поглощение.

Таблица 2

Вычисление и отсчетные данные для I - SiC (λ = 0,56 Å)

hkl	d — межплоскостные расстояния, Å			I — интенсивность			
				λ = 56		λ = 24	
	вычисленные	Хлопкин	отсчет	вычисленная	Хлопкин	вычисленная	отсчет
111	2,51	2,51	2,46	100	100	100	очень сильн.
200	2,17	2,17	2,17	27	30	30	гл. сил.
220	1,54	1,54	1,54	63	63	63	очень сильн.
311	1,313	1,313	1,313	64	55	67	очень сильн.
222	1,253	1,253	1,253	7	1	10	сл. слаб.
400	1,085	1,085	1,085	8	6	16	средняя
331	1,000	0,998	1,000	17	13	5	сильная
420	0,971	0,971	0,975	8	6	11	сл. слаб.
422	0,886	0,886	0,886	15	13	18	очень слаб.
511; 333	0,836	0,837	0,838	1—3	1—3	21—24	очень слаб.
440	0,770	0,768		5	2		
531	0,731	0,728					
600; 442	0,711	0,704					
620	0,690	0,688					
533	0,653	0,653					

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

ние. Примеры Отта сравниваются с данными по β-SiC из табл. 2.

Большая близость к расчету американских данных по сравнению с остальными объясняется более высокой экспериментальной точностью за счет применения более жесткого излучения и более совершенного эталона марок почернения.

Методика анализа рентгенограмм смесей I, II, III и β-модификаций SiC

Для каждой из рассчитанных нами модификаций (кроме кубической, все линии которой, в силу ее структурных особенностей, совпадают с частью линий II модификации) можно выделить несколько неналезающихся линий, свойственных только данной модификации. Интенсивность их неодинакова. Если для каждой модификации расположить характерные для нее реперные линии в порядке появления их с увеличением концентрации этой модификации в смеси, получим следующие последовательности (нумерация линий соответствует табл. 2):

		В табл. 2 обозначены
I	№ 71, 86, 21, 23	△
II	№ 17, 11, 31, 68	○
III	№ 18, 75, 14, 35	□

О присутствии в смеси β-SiC можно судить по усилению линий № 5, 75, 20, 67, 26, 50 и 9(□). В этих линиях относительная интенсивность β-SiC значительно выше интенсивностей их прочих составляющих. Однако быть уверенным, что усиление линий № 5, 75, 20 и т. д. действительно указывает на присутствие в смеси β-SiC, можно только, если установлено, что не произошло одновременного усиления остальных линий SiC II.

Зная реперные линии этих четырех модификаций, нужно выяснить по рентгенограмме, какие из модификаций присутствуют в данной смеси. Затем, последовательно, переходя от наиболее сильных из характерных для данной модификации линий к более слабым, решить, во сколько раз они ослаблены по сравнению с интенсивностями при 100%-ном содержании модификации (эталонный снимок или расчет).

Другой способ определения процентного содержания состоит в подборе пар близко расположенных на снимке линий разных модификаций равной или кратной интенсивности. Он дает, по нашему мнению, значительно меньшую точность, так как для карбида кремния не удается подобрать пар достаточно интенсивных линий. Этот способ применим только при чрезвычайно точном способе оценки интенсивности. Примером подобной пары могут служить линии 17 и 18 соответственно II и III модификации (см. табл. 2). При равном содержании этих модификаций в смеси $I_{II} = 2\ I_{III}$.

Фазовый анализ технических карборундов

Табл. 2 содержит также данные промеров дебаеграмм трех образцов: а) советский карборунд марки «экстра», средняя проба, б) советский черный карборунд, средняя проба и в) мелкокристаллическая фракция из опытной сплавки № 23. Сравнением с данными эталонных рентгенограмм удалось установить процентный состав этих образцов.

Погрешности в определении состава при использовании визуальной методики мы оцениваем в 10—20%. Чувствительность метода в определении небольших количеств той или иной модификации неодинакова для разных модификаций, благодаря различию в интенсивности реперных линий, и, например, для SiC II выше, чем для SiC III.

Из табл. 4 видно, что технические карборунды крайне разнообразны по своему составу. Исследованные образцы представляют собой смеси, состав которых варьирует в очень широких пределах. Абразивные свойства, повидимому, находятся в связи с их составом. Высококачественный карборунд марки «экстра» целиком состоит из SiC II, тогда как менее ценный абразив — черный карборунд — содержит 60% SiC II и 40% SiC III. Разработанная методика определения состава карборундов поможет выяснить и уточнить эту связь.

Таблица 4

Результаты фазового анализа некоторых технических карборундов

Карборунды	Содержание модификации		
	SiC II	SiC III	β-SiC
Советский «экстра»	100	—	—
Американский кристаллический	60	15	25
Советский черный	65	40	—
Образец из плавки № 23	—	100	—
Американский кубический	—	—	100

* Подтверждено SiC I внутренним.

Обращает на себя внимание отсутствие в исследованных образцах SiC I, который часто встречается в виде отдельных крупных кристаллов[1]. Можно предположить, что эта модификация составляет такую незначительную долю общей массы расплава, что не удавалось на рентгенограммах средней пробы. Применение предложенной методики к исследованию более широкого ряда карборундов дает возможность проверить это предположение, а также выяснить ряд вопросов, связанных с причинами, обусловливающими возникновение отдельных модификаций, влиянием вносимых в шихту примесей на состав получающихся продуктов и т. д.

[1] Просев порошков через сита таких номеров, чтобы не нарушить состава, так как кристаллы разных модификаций могут иметь различную твердость. В частности, возможно, что более крупные кристаллы карборунда SiC I не просеивались через сита и потому на рентгенограммах отсутствовали линии этой фазы.

Выводы

1. Обычные технические карборунды представляют собой смеси кристаллов четырех модификаций: SiC I, SiC II, SiC III и β-SiC. Для установления связи между структурой, условиями образования и механическими свойствами карборундов необходимо иметь метод определения фазового состава. Наиболее надежным и простым методом определения фазового состава является рентгеновский метод.

2. Для метода рентгеновского анализа содержания отдельных модификаций в карборундах. Составлены таблицы положений и интенсивностей всех наблюдаемых на дебаеграммах линий SiC I, SiC II, SiC III и β-SiC. Выделены реперные линии этих модификаций. Получены эталонные рентгенограммы, и результаты их измерения находятся в согласии с расчетом.

3. Метод фазового анализа, примененный к некоторым техническим карборундам, показал возможность установления фазового состава их при визуальной оценке интенсивностей с точностью 10—20%. Исследованные образцы карборундов представляют собой смеси кристаллов II и III, а в некоторых случаях и β-модификаций. Количество той или иной из этих модификаций может изменяться в широких пределах от 0 до 100%. Присутствие SiC I не обнаружено ни в одном из исследованных образцов.

4. Разработанный метод должен найти применение при анализе абразивных материалов и в целях контроля и улучшения технологии производства карборундов.

ЛИТЕРАТУРА

1. [illegible] Отта. Z. f. Krist., 61, 515—[illegible] (1925).
2. Г. С. Жданов, З. В. Минервина. Доклады АН СССР, 49, 192 (1945).
3. Г. С. Жданов, З. В. Минервина. ЖЭТФ, 15, 604 (1945).
4. Г. С. Жданов, З. В. Минервина. ЖЭТФ, 17, 3 (1947).
5. Г. С. Жданов. Доклады АН СССР, [illegible] (1947).
6. A. H. Boerdijk. Philips Res. Rep., 5, 67—[illegible] (1950).
7. A. L. Klingsberg. Phil. Mag., 2, [illegible] (1950).
8. Справочник по рентгенографическому анализу. Гостехиздат (1948).
9. L. N. Ferguson, H. W. Eng. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 4 (1946).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

В. Н. ПРОТОПОПОВ

НОВЫЙ СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ КРИВОЙ ПОЧЕРНЕНИЯ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Сообщение II[1]

(Геологический научно-исследовательский геологический институт)

В первом сообщении автором было выяснено принципиальное обоснование нового способа построения кривой почернения. Метод построения кривой почернения была основана на изучении изменения отношения $S_1 : S_2 = f(S_2)$ почернений компонент K_α дублета в зависимости от S_2, где

S_1 — почернение α_1-компоненты K_α дублета,

S_2 — почернение α_2-компоненты K_α дублета.

Предварительными опытами для K_α меди, кроме, впрочем и иногда было установлено, что $f(S_2)$ является линейной функцией от S_2, т. е.

$$f(S_2) = a + b \cdot S_2, \qquad (1)$$

где a и b — постоянные величины.

Так как $f(S_2)$ является линейной функцией, то изучение кривой почернения упрощается. Построение кривой почернения по значениям $f(S_2)$ не представляет труда[1].

Ниже излагаются результаты экспериментальной проверки этого метода, проделанной автором в рентгенометрической лаборатории геологического института, и выводы, вытекающие из этой проверки.

Опытные данные были получены частично на спектрографе по методу Коутса[2] с кристаллом гипса (толщиной 0,2 мм и радиусом изгиба 500 мм) и частично на универсальном вакуумном спектрографе, сконструированном и изготовленном в нашей лаборатории в 1940—1941 гг.

Универсальный спектрограф давал возможность получать снимки по методу Коутса и по методу Могиньи.

Отличие этой конструкции от предыдущих[2] заключается в использовании кристаллических поверхностей изогнутого кристалла, составляющих небольшой угол (порядка 10—15°) с обычно используемыми плоскостями кристалла гипса.

На рис. 1, *б* дана схема использования изогнутого кристалла гипса

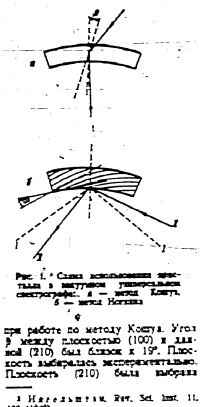


Рис. 1. Схема использования кристалла в изгибном универсальном спектрографе. *а* — метод Коутса, *б* — метод Могиньи

при работе по методу Коутса. Угол φ между плоскостью (100), и данной (210) был близок к 15°. Плоскость выбиралась экспериментально. Плоскость (210) была выбрана вследствие того, что отражение от нее рентгеновских лучей значительно интенсивнее, чем от обычно применяемой плоскости кристалла гипса (100). Кроме того, при получении отражения от плоскости (210) создается более благоприятная геометрическая соотношения в спектрографе.

На рис. 1, *б* изображена схема работы по методу Могиньи. Как показывает рисунок, использовались плоскости, составляющие угол порядка 10—15° с плоскостью изгиба кристалла. Нами применялся как специально отшлифованный кристалл гипса, так и кристаллы естественный, специальным образом ориентированный в кристаллодержателе. Плоскость подбиралась опытным путем.

Предварительными снимками было установлено, что метод Могиньи дает сравнительно резкие линии (в малых углах) со значительным расстоянием фона. Более благоприятные условия для получения снимков были при методе Коутса. При кристалле гипса толщиной 0,05 мм и шириной 5 мм (радиус изгиба кристалла 400 мм) можно было получить достаточно интенсивные и вполне пригодные для фотометрирования снимки с окиси цинка, нанесенной на вазелине, за 3 ка-мин. при напряжении в 20—25 кв (при однонаправленной установке без монокристаллов).

Как и при проведении первой работы, для построения зависимости $f(S_2)$ снимался на одном куске пленки ряд дублетов (до 8). Время освещения менялось в зависимости от интенсивности дублетов от 1 до 14 мин.

Для более равномерного освещения линий спектрограф поворачи-

[1] Сообщение I см. Заводская лаборатория, IX, 1382 (1940).

[2] В. Н. Протопопов, ЖТФХ, 15, 1231 (1940).

Таблица II

Сравнительные величины a для K_α дублетов различных элементов

№ п.п.	a_1	a	$a_1 - a$	$a_1 - a$ %	Σ	$\Delta - a$	$\frac{\Delta - a}{a}$ %	№ пластинки	Примечания
					Для K_α дублета меди				
1	1,56	1,99	−0,01	−0,5	2,18	0,19	9	—	Пленка Лафа
2	1,98		0,0	0,0					
3	1,99		0,0	0,0					Фабрика им. Урицкого
4	2,02		−0,01	−0,5					
					Для K_α дублета цинка				
5	1,005	1,54	−0,005	−0,3	2,04	0,10	5	III	Лафа
6	1,545		−0,005	−0,3				VII	
7	1,55		−0,02	−1,0				59	Сушер спектральн. фильм
8	1,56		−0,01	−0,5				11	
					Для K_α дублета железа				
9	1,93	1,91	−0,025	−1,7	2,00	0,09	4,5	111	Фабрика им. Урицкого
10	1,90		−0,01	−0,5				8	
11	1,945		−0,025	−1,3				112	
12	1,95		−0,015	−0,8				113	
					Для K_α дублета кобальта				
13	1,94	1,925	−0,015	−0,8	2,04	0,12	6,0	101	Сушер спектральн. фильм
14	1,95		−0,005	−0,3				105	
15	1,95		−0,035	−1,8				111	
16	1,95		−0,025	−1,3				112	
17	1,950		−0,025	−1,3				113	

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Таблица 2

Значения коэффициента b для различных снимков

№ п.п.	$-b_1$	$-(b_1-b_{min})$	$-(b_1-b_{max})$	Δ в процентах	$-b_2-b_{cp}$	$-b_2-b_{cp}$
Для $K\alpha$ дублета меди						
1	0,615	0,03	0	—	0,16	15
2	0,57	0,06	8	—	0,21	40
3	1,103	0,40	65	—	0,26	112
4	0,77	0,13	21	—	0,21	27
Для $K\alpha$ дублета никеля						
5	0,59	0,23	50	III	0,13	50
6	0,71	0,23	54	VII	0,13	54
7	0,48	0,00	0	III	0,08	0
8	0,574	0,114	25	IX	0,114	25
Для $K\alpha$ дублета иттрия						
9	0,345	0,029	5	III	0,085	18
10	0,75	0,224	45	II	0,190	41
11	0,518	0,09	0	III	0,058	12
12	0,397	0,081	16	III	0,137	30
Для $K\alpha$ дублета циркония						
13	0,97	0,16	31	III	0,21	43
14	0,375	0,063	13	IX	0,115	25
15	0,31	0,00	0	III	0,05	11
16	0,314	0,004	1	III	0,054	12
17	0,59	0,08	16	III	0,13	29

вался по отношению к трубке на 1—2°.

Для съемки дублетов были применены пленки трех сортов: пленки фабрики им. Урицкого фирмы Агфа и Супер специаль фильм. Проявление велось метоловым проявителем при 18° в течение 2,5—3 мин.

Снимки фотометрировались на микрофотометре Молля, оптика которого с целью повышения величины освещаемого при фотометрировании поля снимка была изменена.

В результате расчетов фотограмм со снимков были построены графики $f(S_2)$ для $K\alpha$ меди, никеля, иттрия и циркония, приведенные на рис. 2. Номера прямых на рисунке соответствуют пунктам табл. 1 и 2.

На рис. 3 по горизонтальной оси отложены почернения (почернения определялось по известной формуле $S = \lg I_0 - \lg I$, где I_0 — освещенность фона, I — освещенность спектральной линии); по вертикальной — выраженное в процентах отношение разности между определенным значением $f(S_2)$ и полученным при линейной зависимости соответственно формуле (1) к измеренному значению $f(S_2)$. Рисунок показывает, что из 98 определений $f(S_2)$, причем каждое было средним из трех, в 21 случае отклонение было равно нулю; 72% всех отклонений не превышали ±1%. Отклонений, превышающих 3%, вообще не наблюдалось.

Из рис. 2 следует, что во всех случаях можно было в пределах точности измерений[1] найти линейное выражение $f(S_2)$.

Прямые, соответствующие различным излучениям, не пересекаются в одной точке, вследствие чего величина a (см. табл. 1) отклоняется

[1] Значения абсолютного почернения остались снимком обугленного графитом образцами, колебались в пределах 0,17—0,4. Для дублета одного снимка на равном в почернении фона не превышали 0,05—0,07.

от среднего значения на величину порядка 1—1,5%.

Так как снимки проявлялись в одинаковых условиях (температура 18°, время проявления 2,5—3 мин.), одним и тем же (при съемке с одним кристаллом и с одним сортом пленки).

Средние значения a приведены в табл. 1 в третьем столбце для

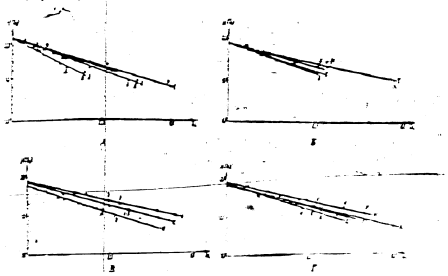


Рис. 2. Построение функции $f(S_2)$: А — для $CuK\alpha$ дублета, Б — для $NiK\alpha$ дублета, В — для $YK\alpha$ дублета, Г — для $ZrK\alpha$ дублета

то на основании полученных графиков можно считать и выполненным, что и при соблюдении одинаковых условий проявления результаты для различных снимков могут получаться различные.

В табл. 1 приведены результаты определения величины a из полученных графиков.

Здесь a_1 — значение коэффициента a для данного снимка, K — теоретическое отношение интенсивности компонент $K\alpha$ дублета.

Из табл. 1 следует, что a всегда меньше K. Это было уже устанавливано при первых опытах (см. сообщение 1).

Прямые для одного элемента или для элементов с близкими значениями K пересекаются в близких точках. Это обстоятельство дает основание утверждать, что для одного и того же элемента, но для разных приборов, а теоретически должно быть каждого элемента. В четвертом и пятом столбцах даны отклонения отдельных определений a (a_1) от среднего значения. Эти отклонения не превышают 2%.

Таким образом, если пренебречь отклонениями a_1 то можно считать, что процесс проявления сказывается лишь на наклоне прямых по отношению к оси абсцисс (т. е. на величине b).

Исходя из всего вышеизложенного можно утверждать, что для каждого элемента, при использовании для построения кривой почернения спектра $K\alpha$ дублета, можно охарактеризовать возможные случаи изменения кривой почернения (т. е. функции $f(S_2)$) лучами прямых линий, проходящих через одну общую точку с постоянными различные углы с горизонтальной осью (рис. 4).

Табл. 2 показывает, насколько можно мириться видом прямых (ве-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

личина b) при переходе от одного снимка к другому. Номера в первой колонке соответствуют номерам табл. 1. Во второй колонке даны

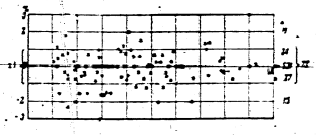


Рис. 3. Распределение ошибок по величине

определенные по графикам рис. 2 значения b (b_i) для каждого излучения отдельно.

При построении графиков для $f(S_1)$, служащих для определения коэффициентов b, длина по вертикальной оси бралась разной длине по горизонтальной (разной длине почернения). В третьей колонке табл. 2 приведены разности между минимальным значением b (b_{min}), наблюдаемым для данного излучения, и остальными. Так как значения K для всех дублетов были сравнительно близки друг к другу, то было целесообразно установить максимальные отклонения в значениях b, наблюдавшиеся на всех снимках. С этой целью в столбце шестом приведены разности между значениями b и минимальным из всех (0,46). Колонка 7 табл. 2 указывает на значительные изменения в коэффициенте b даже при использовании одного и того же проявителя (до 122%).

Табл. 3 характеризует зависимость коэффициента b от сорта пленки. Номера в столбце первом соответствуют номерам табл. 2. В следующем столбце даны значения коэффициента b (b_i), далее приведены разности между значениями b_i и минимальным значением для каждого сорта пленки.

Табл. 3 показывает, что даже для одного сорта пленки при сохранении условий проявления величины коэффициента b значительно изменяется при переходе от снимка к снимку, причем, эти отклонения значительно меньше наблюдаемых пределов колебаний значений коэффициента b.

Полученный материал по изучению функции $f(S_1)$ дает возможность сделать следующий принципиально важный вывод: для построения кривой почернения, если известно заранее значение a, не нужно снимать всех дублетов, расположенных по возрастающей интенсивности, а достаточно снять один дублет. По значению $S_1 : S_2$ (точка

Таблица 3

Значения коэффициента b для различных сортов пленки

№ по табл. 2	b_i	$b_i - b_{min}$	$b_i - b_{max}$
	Пленка фабрики им. Урицкого		
4	0,77	0,02	27
10	0,75	0,00	0,0
	Пленка Агфа		
1	0,82	0,00	0,0
2	0,87	0,05	6,0
3	1,02	0,40	65,0
5	0,89	0,07	11,6
6	0,71	0,09	14,5
	Пленка Супер спешиэл фильм		
7	0,46	0,00	0,0
8	0,574	0,114	25,0
9	0,545	0,085	18,5
11	0,516	0,056	12,1
12	0,567	0,107	23,6
13	0,67	0,21	45,7
14	0,575	0,115	25,0
15	0,51	0,05	10,8
16	0,514	0,054	11,8
17	0,59	0,13	28,2

a, рис. 4) для этого дублета можно будет определить кривую $f(S_2)$, так как вторая точка, через которую эта кривая должна пройти, будет задана заранее (величина a). Следует заметить, что при практической работе иногда бывает необходимо снимать два дублета, чтобы уменьшить влияние возможных ошибок

Рис. 4. Теоретические свойства кривых $f(S_2)$

фотометрирования. Две точки, соответствующие двум светлым дублетам, позволяют точно определяют обнимающую прямую, как это видно из рис. 2, где эта точки обозначены буквами A и B. По интенсивности этот дублет (или два дублета) должен быть таким, чтобы почернение a_1 было больше 0,5, так как при меньших почернениях a_1 точность определения кривой падает из-за того, что прямые рис. 4 образуют сходящийся пучок.

Кроме того, точность одного определения $f(S_2)$ зависит в зависимости от $S_1 : S_2$, как это следует из рис. 5*, в наименьшая относительная ошибка получается при изменении S_2 в пределах 0,3—0,8. Отсюда следует, что почернение должно быть меньше 0,8 при данных условиях работы (t_4 = 100 мсек).

* Построение графика производилось для $b = -0,75$ с использованием известной формулы $S = \frac{1}{b}(a_1 - a_2)$ (причем было принято, что $\Delta I = \Delta I_1$ в $b = 100$ мсек) и формулы для

$$\Delta f(S_2) : f(S_2) = (a_1 S_1 : S_2) + (a_2 : S_2).$$

Построение самой кривой почернения по кривой $f(S_2)$ было изложено в первом сообщении.

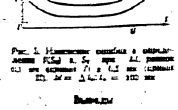


Рис. 5. Изменение ошибки в определении $f(S_2)$ в S_2 при ΔI_1 равном 0,1 мм (кривая I), 0,4 мм (кривая II), 0,6 мм ($\Delta I_1 = 100$ мм)

Выводы

1. Установлено, что возможные изменения в кривой почернения при переходе от снимка к снимку могут быть учтены кучкой вероятностей кривых для функции $f(S_1)$. Точка пересечения их не совпадает с теоретическим значением отношения интенсивностей компонент K дублета, по которому строится зависимость $f(S_1)$, и всегда меньше ее.

2. Если для определенного излучения экспериментально определено значение K, то при необходимости построить кривую почернения нужно снять только один дублет в по найденному отношению $S_1 : S_2$ построить точку с координатами $S_1 : S_2$. Проведя кривую через точку a и найденную, определяя по ней нужную или кривую почернения.

3. Продолжительность экспозиции дублета нужно подбирать так, чтобы почернение a_1 его компонента было заключено в пределах 0,5—0,8 (приблизительно).

4. С целью повышения точности целесообразно использовать для нахождения нужной кривой $f(S_2)$ два дублета.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Ш. С. МАЛХЛЫЧ и Б. В. БОРИЦЕ

ПРОСТОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ ДЕФЕКТОВ, ОБНАРУЖИВАЕМЫХ ПРИ ПРОСВЕЧИВАНИИ ЛУЧАМИ РЕНТГЕНА

Определение глубины залегания дефектов имеет большое практическое значение. При просвечивании отливок, имеющих большой припуск на механическую обработку, знание

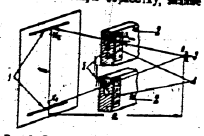


Рис. 1. Схема определения глубины залегания дефектов при визуальном просвечивании

1 — смещенные положения, занимаемые на экране; 2 — фокусированная линейка; 3 — рентгеновская трубка; 4 — линейка; 5 — дефект

глубины залегания дефектов дает возможность в отдельных случаях пропустить детали с дефектами в механический цех, если дефекты снимаются при обработке. Иногда возможно произвести вырубку дефектного места для последующей заварки со стороны меньшей глубины. И, наоборот, что весьма существенно, чем больше мы знаем о местоположении дефекта, тем легче с ним бороться, легче устранить вызывающие его причины.

На практике определение глубины залегания дефектов производится весьма редко ввиду того, что имеющиеся методы[1] из-за сложности мало применимы в условиях заводской лаборатории.

Нами разработан и применен простой метод определения глубины залегания дефектов с помощью плексигласовой линейки со свинцовыми делениями.

Сущность метода наглядно видна из прилагаемых схем.

При визуальном просвечивании определение глубины залегания дефектов производится следующим образом.

К детали у места, где обнаружен дефект (рис. 1), к стороне, обращенной к трубке, резиной или воском прикрепляется линейка. Далее деталь перемещается так, чтобы какой-либо край дефекта совпал с краем одной из свинцовых волосок, нанесенных на экране. При этом отмечается деление линейки, совпадающее с этим же краем волоска. Затем деталь перемещается параллельно экрану до совпадения выбранного края дефекта с краем другой свинцовой волоски. При этом также замечается деление линейки, совпадающее с этим краем. Разность показаний линейки, умноженная на некоторый коэффициент, дает расстояние выбранного края дефекта от линейки. Значение коэффициента легко найти, зная расстояние между волосками на экране и расстояние экрана от входа трубки.

Посмотрим на схему определения глубины залегания дефекта при визуальном просвечивании. Треугольник OK_1K_2 (см. рис. 1), образованный направлением хода лучей при двух вышеуказанных положениях дефекта и линией, соединяющей на экране точки совпадения края дефекта со свинцовыми волосками, подобен треугольнику D_1D_2D.

Отсюда следует, что их высоты относятся как основания, т. е.

$$\frac{x}{a} = \frac{d}{s}.$$

Отсюда расстояние дефекта от линейки

$$x = \frac{d}{s}\,б,$$

где $б$ — разность, отсчитываемая по

[1] А. К. Трапезников. Просвечивание внутрьмых лучами Рентгена. Оборотн. № 29, стр. 221—227 (1939).

линейке, a — расстояние экрана от рентгеновской трубки, s — расстояние между свинцовыми волосками, нанесенными на экране.

В данном случае отношение $\frac{d}{s} = 2$ и тогда $x = 2б$.

Аналогичным рассуждением приходят нас к такой же формуле при определении глубины залегания дефекта при снятии на пленку (рис. 2 и 6). При этом, однако, встретится необходимость не деталь, а, как видно из схемы, рентгеновскую

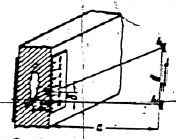


Рис. 2. Схема определения глубины залегания дефекта при снятии на пленку

трубку. При расчете берется расстояние трубки от расстояния между свинцовыми волосками на экране при визуальном просвечивании, или при постоянном расстоянии детали от трубки при снятии на пленку, увеличенное на некоторый коэффициент. Коэффициент может быть учтено при нанесении делений на линейку, так, чтобы разность отсчетов по линейке была равна расстоянию

Рис. 3. Дефект в линейке при просвечивании толстостенной детали. Показания дефекта смещены по отношению к линейке

дефекта от шкалы линейки в миллиметрах или сантиметрах. Если дефект большой, можно определить глубину его залегания по отношению к верхнему краю, что дает более полное представление о нем.

Предложенный нами метод крайне прост и может быть применен даже малоквалифицированным лаборантом, что и составляет преимущество этого метода перед другими.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Н. М. ЗАРУБИН и Н. Е. КЛАЗ

ПРИМЕНЕНИЕ ПАССИВИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ШЛИФОВ

(Центральный научно-исследовательский институт машиностроения и технологии в линии обороны)

Успехи современного металловедения в основном зависят от совершенства методов, применяемых для исследования металлов. Особенно наглядно это можно видеть на примере металлографического анализа, где большую роль играет техника приготовления шлифов. Обычно для большинства методов является полировка металлов с абразивным материалом в жидкой среде.

Как показывают опыт и многочисленные литературные данные, приготовление высококачественного шлифа черных металлов представляет значительные трудности. Обычно все недочеты шлифа относят к неточности и небрежности при его изготовлении. Однако при более внимательном рассмотрении всех моментов процесса изготовления шлифа становятся очевидным, что неизбежным спутником на всех этапах изготовления является коррозия шлифа. Поэтому большинство дефектов имеет не случайный характер, а является неизбежным следствием самого метода.

Многочисленные предосторожности, применяемые с целью устранения или уменьшения коррозии шлифа (постоянное смачивание диска при полировке, промывание поверхности в струе воды или спирта после травления, протирание фильтровальной бумагой и др.), не обеспечивают сохранности шлифа от коррозии.

Почти все исследователи совершенно не учитывают роль воды в процессе полировки. Между тем, как это видно из нашего исследования, влияние воды весьма значительно.

На рис. 1 представлен шлиф серого чугуна после обработки на карборундовом камне с последующей полировкой в течение 1,5 мин. Поверхность шлифа освобождена от основной массы полос, местами она покрыта различной. Наибольшее количество окисленных мест видно в канавках.

На рис. 2 показан шлиф серого чугуна после полировки в течение трех минут. Вся поверхность шлифа покрыта параллельными рядами окисленных мест. Очаги коррозии образовались в углублениях, которые остались от предварительной грубой обработки на карборундовом камне с крупным зерном и которые не были удалены последующей шлифовкой.

Рис. 3 представляет плоскость шлифа серого чугуна после обработки наждачной бумагой № 100 завода Ивача. Поверхность шлифа свободна от очагов коррозии.

На рис. 4 представлен тот же шлиф, что и на рис. 3, после обычной промывки водой. В результате промывки на поверхности шлифа образовалось значительное количество окисленных мест. При этом чем продолжительнее и тщательнее производилась промывка шлифа водой, тем больше он окисляется. На рис. 5 показан тот же шлиф, что и на рис. 4, но после полировки его в течение 1,5 мин. Поверхность шлифа местами покрыта различной, которая в основном сосредоточена в углублениях оставшихся полос.

На рис. 6 показан шлиф серого чугуна после обычной шлифовки и полировки в течение трех минут. Как видно из рисунка, окисление происходит в местах с наибольшей структурной неоднородностью металла.

Из всего иллюстрационного материала видно, что степень распространения коррозии на шлифе зависит от качества подготовки поверхности шлифа и структурной неоднородности сплава.

Дальнейшими исследованиями нам было установлено, что наибольшее распространение очагов коррозии в чугунах наблюдается в местах, где сосредоточены посторонние включения. Это хорошо видно из приведенных рис. 7—10 и вполне согласуется с существующими представлениями о процессе коррозии сплавов. Все эти включения по отношению к ферриту электроположительны, и окисление протекает тем интенсивнее, чем больше потенциалы этих включений по отношению к основной металлической фазе чугуна. Окисление шлифа, особенно в местах дисперсий, идет столь быстро, что все обычные мероприятия не в состоянии предупредить этот процесс. На рис. 7 показан шлиф серого чугуна, отлитого центробежным способом. В процессе отливки под влиянием центробежной силы произошла концентрация примесей в наружной части изделия. Сильное разрыхление металла происходило лишь вокруг залегания мелких включений.

На рис. 8 хорошо видно значительное местное окисление металла вокруг сернистого марганца, группы мелких включений и пор.

На рис. 9 показана коррозия отдельных составляющих перлита при наличии включений сернистого марганца, а на рис. 10 — коррозия отдельных составляющих перлита при наличии группы мелких неметаллических включений.

В большинстве случаев наибольший интерес для исследователя представляют как раз места концентрации включений. Однако исследование образования очагов коррозии не всегда доступны для микроскопического анализа.

Авторы статьи поставили перед собой задачу разработать метод, который предотвращал бы окисление металла на всех стадиях изготовления и хранения шлифов. При разработке метода мы исходили из положений Н. В. Пребединского [1] на механизм процесса полировки, разработанный нами применительно к полировке стекла и металла. Согласно его гипотезе на шлифованной поверхности стекла в результате действия воды образуется мягкая пленка, которую полировальник срывает с выступов. Обнаженная поверхность стекла снова реагирует с водой, покрывается новой защитной пленкой. В углублениях полировальник не может срывать защитную пленку, поэтому эти места не подвергаются дальнейшему действию воды. Процесс сращивания и повторного образования пленки на стекле происходит в течение всего процесса полировки непрерывно.

При полировке металлов для получения защитной пленки на металле необходимо применять пассивирующие растворы. В результате их действия на поверхности металла образуется химическая защитная пленка, предохраняющая от коррозии и не поддающаяся микроскопическому исследованию. Существование такого рода пленок доказано рядом работ [2 и 3]. Время пассивации, при прочих равных условиях, тем короче, чем концентрация пассиватора (сверх критической) выше. Защитные пленки в основном являются окисными пленками толщиной порядка $20 \cdot 10^{-4}$ см, а скорость их образования чрезвычайно велика. Так, например, Тенчеф и Кастер установили, что слой окислов толщиной 14 Å даже в струе воздуха образуется на железе в 0,05 сек., на свинце в 0,43 сек. и т. д. Хорошими защитными свойствами обладает лишь плотно, образующие сплошной плотный слой на металле.

Известно, что железо и его сплавы переходят в пассивное состояние в растворах, содержащих окислители, как-то: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3 и другие. Большинство из этих пассиваторов вредно действует на кожу рук работающего, поэтому их нельзя применять при ручной полировке шлифов. Пассивирующие растворы[1], применяемые при шлифовке, вследствие большого содержания солей щелочных металлов, также вызывают заболевания рук.

[1] Трикатрифосфата 1%, нитрита натрия 0,1%, воды ~ 98% или соды кальцинированной 1%, нитрита натрия 0,1%, воды ~ 98%.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

После ряда опытов мы выбрали раствор азотистокислого натрия с небольшой добавкой кальцинированной соды. Азотистокислый натрий обладает высокими антикоррозионными свойствами, что особенно важно при полировке металлографических шлифов. Выбор этого раствора связан также с положительными результатами, полученными одним из нас при применении азотистокислого натрия в качестве охлаждающего раствора при шлифовке инструментальной стали. Антикоррозионные свойства азотистокислого натрия изучал А. В. Соловьев [4], который пришел к выводу, что антикоррозионные свойства азотистокислого натрия, при его совместном действии с сильными электролитами из железа и другие металлы, заключается в пассивирующем действии на металлы иона двуокиси азота и в способности устанавливать электропотенциальность по всей поверхности металла. Вследствие сильного пассивирующего действия азотистокислого натрия железо в его растворе становится катодом не только с цинком и кадмием, но и со свинцом, никелем, а по истечении некоторого времени от начала опыта — и с медью. Опытным путем нами установлено, что критической концентрацией азотистокислого натрия в растворе с 0,25—0,3% кальцинированной соды является 0,2%.

Выше уже указывалось, что время пассивации тем меньше, чем выше концентрация пассиватора. Поэтому для надежной защиты металла от коррозии следует пользоваться растворами азотистокислого натрия более высокой концентрации, чем критическая. Нами применялся и рекомендуется следующий состав:

Азотистокислый натрий	10—150 г
Соды кальцинированной	3 г
Вода	до 1 л

Почти все процессы изготовления шлифов остаются прежними. Концентрация азотистокислого натрия, в указанных пределах, берется в зависимости от проводимой операции. Для полировки шлифов следует пользоваться раствором с более высокой концентрацией азотистокислого натрия. Для их промывки после полировки и травления следует применять раствор с малым содержанием азотистокислого натрия, чтобы избежать образования заметного налета солей на поверхности шлифа при высыхании раствора. Для сохранения шлифов нужно применять растворы с высоким содержанием пассиватора.

Мы приводим ниже результаты применения нового метода при изготовлении шлифов из серого чугуна, изготовление которых особенно затруднительно.

На рис. 11, 12 и 13 даны структура тех же шлифов, что и на рис. 5, 6 и 7.

На поверхности шлифов отсутствуют коррозионные места. Образцы полировались в течение 1,5 мин.

Как видно из приведенных рисунков, применение пассивирующего раствора позволяет рассмотреть тончайшие детали качества подготовки поверхности шлифа (рис. 11), точнее изучить особенности в структурной неоднородности сплава (рис. 12) и легче распознать неметаллические включения чугуна (рис. 13).

На рис. 14 дана структура серого чугуна, полированного в течение 6 мин. Как видно из рисунка, более длительная полировка с пассивирующим раствором способствует четкому выявлению структуры сплава.

Наконец, рис. 15 показывает, какими возможностями для микроанализа травленого шлифа располагает исследователь при наличии шлифа, свободного от очагов коррозии.

Таким образом, применение пассивирующего раствора, при условии правильного выполнения механических операций подготовки шлифа, обеспечивает возможность различения структурных составляющих сплавов как в нетравленом, так и в травленом состоянии, с большей четкостью, чем при обычно применяемом методе.

Выводы

Проведенная работа показала следующее.

Рис. 11. Шлиф серого чугуна, обработанный на шлифовальном станке и полированный в течение 1,5 мин. [illegible]

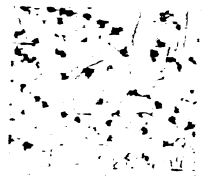


Рис. 12. Шлиф серого чугуна, полированный [illegible] мин. Крупные точки на шлифе [illegible] на металле [illegible]

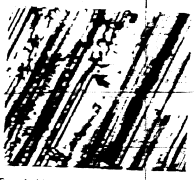


Рис. 13. Шлиф серого чугуна [illegible] сплава [illegible] [illegible]

Рис. 14. [illegible] мин. [illegible] [illegible]

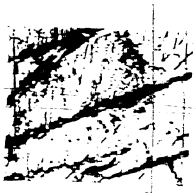


Рис. 15. [illegible] шлифа [illegible]

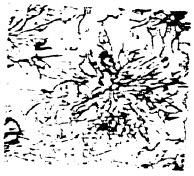


Рис. 16. [illegible] [illegible] [illegible]

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Рис. 7. Шлиф серого чугуна. Полирован 3 мин. Черные пятна — сидеритовые включения. × 1500

Рис. 8. Шлиф серого чугуна. Полирован 3 мин. Коррозия образовалась вокруг сернистого марганца, включения в пор. × 1500

Рис. 9. Серый чугун. Полирован 3 мин. Вид коррозии отдельных участков зерна; три включения включений сернистого марганца. × 1500.

Рис. 10. Серый чугун. Полирован 3 мин. Коррозия проникла из отдельных участков шлифа со структурой перлита. × 1500

Рис. 11. Шлифовка из наждачной бумаги № 100 марки Ильича и полирован кислотораствором в течение 15 мин. 250 (снимок с рис. 5).

Рис. 12. Шлиф тот же, что на рис. 6, но полирован кислотораствором в течение 3 мин. × 250

Рис. 13. Шлиф тот же, что на рис. 7, но полирован кислотораствором в течение 3 мин. Графит, сернистый марганец и другие включения четко видны. × 1500

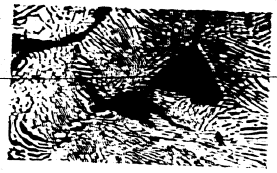


Рис. 14. Шлиф серого чугуна полирован кислотораствором в течение 4 мин. Полированная слабо травленная металлическая структура чугуна, включения сернистого марганца и графита. × 1500

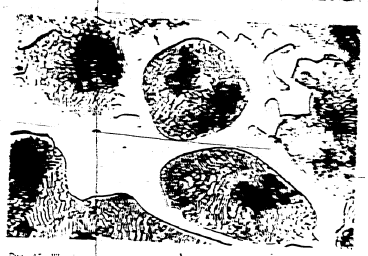


Рис. 15. Шлиф высокопрочного чугуна, травленный 4% нитрата кислотой спиртовой в отраженном свету. × 1500

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

1. Коррозия является неизбежным спутником шлифов из черных металлов при современном методе их изготовления. Вода и кислород воздуха является основной причиной образования очагов коррозии на поверхности шлифов, начиная с операции полировки.

2. Изготовление качественного шлифа возможно при применении высококачественного раствора извести воды на всех этапах его изготовления.

Хорошим высококачественным раствором, при изготовлении шлифов из черных металлов, в особенности из серого чугуна, является изготовленный нитрит с добавкой соды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Гребенщиков. Современные технологические процессы в науке, вып. 2 (1950).
2. Г. Б. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. Акад. Наук СССР (1945).
3. Ю. Р. Эванс. Коррозия, пассивность и защита металлов. Металлургиздат (1948).
4. А. А. Сидоров. Известия Акад. Наук СССР, XIV, 1 стр. 256 (1950).

П. Д. КОРК

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ ПО МАРКАМ *

(Магнитогорский горно-металлургический институт)

На термоэлектродвижущую силу сплавов в сильной степени влияет содержание кремния. Это и послужило основанием для проведения работы по разделению ферросилиция по маркам термоэлектрическим методом. Обычно применяемые марки ферросилиция содержат от 9 до 95% кремния. В зависимости от содержания кремния различают ферросилиций бедный или доменный (марки ФС-1 и ФС-2), средний (Si 45) и богатый (Si 75 и Si 90). Применяемые марки ферросилиция в интервал изменения концентрации в них кремния и других элементов приведены в табл. 1.

Известно, что концентрация кремния в различных участках одного и того же образца неодинакова и изменяется от наружных частей к внутренним в зависимости от условий отливки и охлаждения. Для уменьшения влияния неравномерного распределения кремния горячий конец (спай) осуществлялся не в одной точке, а одновременно в нескольких, что обеспечивалось особой конструкцией горячего электрода.

Таблица 1

Состав ферросилициев различных марок

Марки ферросилиция	Содержание элементов, %		
	Si	Mn	P
Доменный ФС-1	12,10 и более	3,00	0,20
ФС-2	9,00—12,00	2,00	0,20
Средний Si 45	43—50	1,00	0,05
Богатый Si 75	74—78	0,4	0,04
Si 90	85—95	0,3	0,04

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Описание прибора

Прибор, применявшийся в этой работе, конструктивно отличается от прибора, описанного нами ранее[1]. Общий вид прибора дан на рис. 1. На мраморном основании 1 укреплены электроды горячего 2 и холодного 3 контактов с испытуемым образцом. Контакт осуществляется

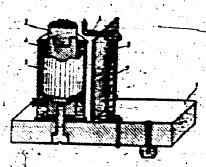


Рис. 1. Схема прибора

ручным нажатием испытуемого образца. Горячий электрод представляет собой массивный латунный цилиндрический стержень 4, заканчивающийся в верхней части сьемной (на резьбе) зубчатой головкой. Тело горячего электрода (кроме головки) помещено в кожуха 5 электрической печи, питаемой током от сети с напряжением в 110 в. Между цилиндрическим стержнем и головкой зажимается медь-константановая термопара для измерения и контроля температуры горячего «спая» и элемент сравнения.

Холодный электрод представляет собой изогнутый в верхней части латунный стержень, помещенный на пружине 6 внутри цилиндрической трубки 7. Повороты стержня позволяют изменять расстояние между электродами горячего и холодного контактов, вследствие чего имеется возможность измерять т.э.д.с. образцов самой разнообразной формы и размеров.

Принципиальная схема электрической части прибора та же, что и описанная ранее. Измерение т.э.д.с. производилось по току, который регистрировался в лабораторных условиях гальванометром фабрики частных ЛГУ (тип С-IV), а при заводских испытаниях — гальванометром «Термоэлектроприбор» на 43 мв. Температура горячего электрода в обоих случаях измерялась гальванометром «Термоэлектроприбор» на 35 мв.

Экспериментальная часть

Известно, что т.э.д.с. образцов одной и той же системы сплавов по отношению к какому-либо эталону сравнения при одной температуре горячего «спая» могут быть одинаковыми, а при другой — значительно различаться по величине, а иногда и по знаку. Поэтому решению поставленной задачи предшествовало выяснение характера изменения т.э.д.с. рассматриваемых марок ферросилиция, в зависимости от температуры горячего «спая». Это исследование было проведено на различных марках ферросилиция, поступающих для анализа в ЦЗЛ[1] завода. Для каждой марки было отобрано по два образца с наибольшим и наименьшим содержанием кремния (табл. 2).

Таблица 2

Содержание кремния в образцах

Номера образцов	Марка	Содержание кремния, %
2226	ФС-2	8,6
2133	ФС-1	14,5
3	Si 45	44,6
2227	Si 45	38,9

Измерение производилось через каждые 20° в интервале температур от 60 до 400° на установке, описание которой дано в предыдущем параграфе, последовательно, по отношению к двум металлам: нихрому и железу (мягкая сталь). На

рис. 2, *а* и *б* дано изменение т.э.д.с. различных образцов ферросилиция в зависимости от температуры горячего «спая» и элемента сравнения.

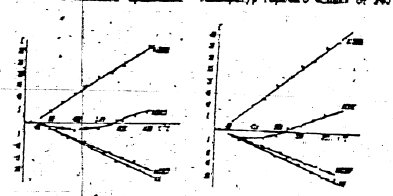


Рис. 2. Зависимость т. э. д. с. от температуры горячего спая для доменного и среднего ферросилиция.

а — нихром — доменный; б — нихром — средний

Т.э.д.с. выражена в милливольтах гальванометра, а знак не выбран условно. Графика для образца богатого ферросилиция не приведена, так как значения его т.э.д.с. во всем интервале температур от 60 до 400° выходят за пределы шкалы гальванометра.

Приведенные графика показывают, что: 1) все образцы в интервале температур горячего «спая» от 60 и примерно до 100° имеют близкие по значению т.э.д.с. и только начиная с температуры 100° наблюдается все возрастающее по мере повышения температуры горячего «спая» различие в т.э.д.с.; 2) для образцов доменного ферросилиция, за исключением образца с наибольшим содержанием кремния (№ 2133), т.э.д.с. имеет положительный знак. Изменение т.э.д.с. от температуры образца доменного ферросилиция с максимальным содержанием кремния имеет более сложный характер. До температуры 240 или 300° (по отношению к элементу сравнения нихром или железо, рис. 2, *а* и *б*) т.э.д.с. отрицательна, а при более высоких температурах становится положительной, или 300 и выше° (характер изменения т.э.д.с. при более высоких температурах нами не рассматривается); 3) знак т.э.д.с. образцов ферросилиция марки Si 45 отрицательный во всем рассматриваемом интервале температур, и с повышением температуры его больше увеличивается величина и величина т.э.д.с. для образцов этой же марки, так и по отношению к марке доменного ферросилиция. Образцы марок Si 75 и Si 90 (графики не приведены) имеют т.э.д.с. с положительным знаком, но абсолютной величине примерно в 10—20 раз большую, чем образцы доменного ферросилиция.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что за интервалы температур, в котором возможно разделение доменного, среднего и богатого ферросилиция, должен быть принят интервал от 300° и выше. В этом интервале температур марки доменного ферросилиция можно отличить от марки Si 45 по знаку т.э.д.с., а богатого (марок Si 75 и Si 90) от доменного — по величине т.э.д.с.

Аналогичная работа по выяснению характера изменения т.э.д.с. от

[1] П. Д. Корж. Заводская лаборатория, XI, 4 (1943).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

температуры были проведены нами с горелкой горячего электрода, изготовленной из нихрома — сплава, более стойкого в окислению, чем латунь. Полученные при этом результаты показали, что т.э.д.с. образца доменного ферросилиция с максимальным содержанием кремния (образец 2123) в образцовой марке среднего ферросилиция во всем рассмотренном интервале температур (до 400°) имеют один и тот же знак и к тому же близки по абсолютному значению. Переменная знака т.э.д.с. доменного ферросилиция объясняется хрупкостью т.э.д.с., появляющейся в нем элемент сравнения — нихром (в силу меньшей теплопроводности нихрома, по сравнению с латунью, на концах горячей горячего электрода возникает перепад температур).

Таким образом применение нихрома в качестве горячего электрода не позволяет производить отделение доменного ферросилиция от среднего термоэлектрическим методом.

В результате всех испытаний мы пришли к выводу, что безошибочные результаты разделения ферросилиев по маркам получаются при изготовлении горячего электрода из латуни и при применении нихромовой проволоки в качестве элемента сравнения. Температура горячего спая ~ 350°. Показания гальванометра[3] при этих условиях обычно лежат в пределах:

Для доменного ферросилиция	от +5 до 1	
» среднего	»	от —2 до —4
» богатого	»	от +30 и выше

Проверка метода

Проверка метода разделения ферросилиев по маркам производилась на многих образцах, поступающих на анализ в заводскую лабораторию. Перед измерением образцы зачищались на наждачном круге. Измерение т.э.д.с. каждого образца производилось от 3 до 5 раз. Особенно тщательные измерения производились с образцами богатого ферросилиция, в котором распределение кремния более неравномерно, чем в других марках. Частичные результаты проверки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерения т.э.д.с. ферросилиция

Марка ферросилиция	№ образца	т.э.д.с.	Отношение	Показания гальванометра
ФС-9	2122	8,1	3:1	3:1:1,5
	2117	9,1	4,5	4,5:1,5:4,5
	2120	9,2	4,6	4,6:1,5:4,6
	2121	9,3	4,7	4,7:1,5:4,6
	2123	10,3	5	5:1:5,5
	2125	10,3	5	5:1:5
	2126	10,5	5,1	5,1:2,5:2,5
	2127	11,0	5,5	5:1:5
	2128	11,4	5,7	5,7:1,5:1,5
	2129	11,4	5,7	5,7:1,5:1,5
ФС-1	2130	14,4	7	7:1:9,5
21-65	2131	14,4	7	7:1:9,5
	2132	20,4	10	10:1:4
	2133	20,4	10	10:1:4
	2134	21,4	10,5	10,5:1:4,5
	2135	21,4	10,5	10,5:1:4,5
	2136	21,4	10,5	10,5:1:4,5
	2137	42,4	21	21:1:4,5
	2138	46,1	23	23:1:4,5
21-75	2139	70,8	35	35:1:10
	2141	72,8	36	36:1:10
	2142	77,6	38	38:1:10
21-90	2143	80,4	40	40:1:10
	2144	80,4	40	40:1:10
	2145	80,5	39	81:84

Как показывают данные табл. 3, метод позволяет также определять содержание кремния в доменном ферросилиции.

Таким образом, применение нихрома в качестве горячего электрода не позволяет производить отделение доменного ферросилиция от среднего термоэлектрическим методом.

[3] Здесь, как и в табл. 3 значения т.э.д.с. даны в делениях шкалы гальванометра.

М. Я. МЕЛИХОВСКИЙ и А. Д. КУЦЕНКО

ВИСКОЗИМЕТР ПОГРУЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ

[Ленинградский металлургический институт
и Ленинградский [illegible] институт
металлургический завод]

Предлагаемый нами метод определения вязкости шлаков существенно отличается от обычных методов, основанных на измерении длины затекания шлака по спиральному каналу (вискозиметр Грушина [1] и вискозиметр К. Иванова [2]) или по прямому каналу (вискозиметр Герти [3]).

Все методы определения жидкотекучести шлаков, основанные на заливании расплавленного шлака в металлическую форму с прямым или спиральным каналом, имеют тот недостаток, что определение по длине затекания в застывшего в канале шлака «жидкотекучести» является условной величиной, не характеризующей истинную вязкость расплавленного шлака.

Как указывает академик А. А. Бочвар [4], способность к заполнению формы сильно зависит от расстояния между ликвидусом и солидусом на диаграмме данного сплава. Чем больше это расстояние, тем хуже происходит заполнение формы, вследствие образования разветвленных тонкостенных кристаллов при застывании расплава. Получается перекристаллизованный сплав кристаллов при застывании расплава, который затрудняет течение жидкости или делает его невозможным. Это является следствием большой разницы концентраций жидкой и твердой фаз, которая не позволяет кристаллам расти в определенном направлении и обусловливает получение указанного выше перекристаллизованного сплава кристаллов.

А. А. Бочвар считает, что как вязкость, так поверхностное натяжение не являются основными величинами, определяющими способность к заполнению формы сплавами, имеющими кристаллизующиеся сплавы.

По этой причине «вискозиметр Герти [3] не может служить прибором для определения вязкости мартеновских шлаков, так как он показывает какую-то величину, не имеющую никакой связи с этой вязкостью. Известно, что увеличение содержания кислоты в мартеновских шлаках (вплоть до насыщения) уменьшает их вязкость, хотя это и является многим парадоксальным[1]. Наоборот, увеличение содержания кремнезема в мартеновских шлаках (в том числе и в основных) увеличивает их вязкость. «Вискозиметр Герти показывает рост вязкости шлака с увеличением содержания кислоты и снижение вязкости с увеличением содержания кремнезема (в основных шлаках). Это, повидимому, объясняется тем, что с увеличением содержания CaO увеличивается интервал кристаллизации, что должно, в соответствии с соображениями А. А. Бочвара, уменьшить способность расплавы к заполнению канала металлической формы.

По этой причине предложенные Грушиным и Ивановым приборы для определения вязкости мартеновского шлака непосредственно в печи, хотя и имеют преимущества перед вискозиметром Герти, все же не могут служить для определения действительной жидкотекучести шлака.

Указанные выше преимущества их прибора не являются принципиальными, так как и при стандартном пользовании прибором Герти можно получить при последовательном учете проб почти одинаковые результаты. На нем же мы наиболее важным является возможность получения при помощи прибора показаний, зависящих от истинной вязкости шлака. Что же

[1] Вязкость шлаков увеличивается только в том случае, если кислоты будет присутствовать в шлаке твердая фаза — мелкокристаллическая (см. интересную работу М. П. Вилюнова [5]).

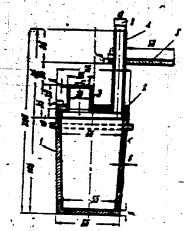
Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

касается ровности получаемых результатов, то это зависит от правильной методики пользования прибором, и эти результаты могут быть различными и в спиральных вискомерах и даже в лабораторных вискозиметрах (если допускается нарушение правил пользования приборов).

Сконструированный и опробованный нами прибор основан на определении жидкотекучести шлака путем изменения его количества, протекшего в единицу времени через калиброванное отверстие при погружении прибора на определенную глубину (25 мм).

Вискозиметр изготовлен по типу прибора Крейбиха [8] с эмалированным сплавлятового тигелька с калиброванным отверстием легко снимаемым стальным колпаком. Схема прибора дана на рисунке. Так как



Вискозиметр погружения:
1 — ванна; 2 — крышка; 3 — тигель; 4 — трубка для выпуска жидкости; 5 — шкала для определения глубины погружения

протекающий через отверстие кольцо шлак после предварительного прогрева прибора (7 сек.) не застывает при соприкосновении с тонкими стенками отверстия (2 мм) из протяжения всего замера (5 сек.), то жидкотекучесть, определенная в граммах за 5 сек., является величиной, прямо-пропорционально отображающей вязкость шлака в его расплавленном состоянии.

Расчленение кучки можно учесть потери веществ, а получить градуировочный по стандартной жидкости, можно перевести показания прибора в абсолютные единицы вязкости — пуазы. В условиях производства получаемые результаты в граммах могут вполне удовлетворять требованиям шлакового контроля.

При первых же опытах нам пришлось внести существенные изменения в конструкцию прибора. Мы встретились с большими трудностями при удалении шлака из стакана для охлаждения. Для ускорения этой операции нам было сделано вставное дно с ручкой, вынимающееся при помощи ключа-щипца.

Изготовление сплавлятовых тиглей оказалось весьма трудоемкой и дорогой операцией, тем более, что один тигель, годился только на один замер. Мы вошли по пути замены дорогостоящих сплавлятовых тиглей, вытачиваемых из сплавлятового кирпича, более доступными и легко изготовляемыми шамотными тиглями. Эти тигли были изготовлены в массовом количестве из специальной шамотной массы для пробок сталеразливочных ковшей. Формовка были произведена в специально изготовленной форме. Сушка и обжиг производились по установленной для ответственных огнеупорных изделий технологии. Шамотные тигли оказались не менее стойкими, чем сплавлятовые, и дали такие же показания. В дальнейшем мы заменили керамические тигли металлическими. Железные тигли с отверстием 9 мм дают такие же результаты, как и керамические, имея перед последними ряд преимуществ:

1. Долговечность службы, т. е. смена тигля после каждого замера становится не нужной.

2. Более точные замеры, так как выточенное в металлическом дне отверстие точно равно 9 мм.

3. После каждого замера отверстие металлического тигля сохраняет свои размеры (шамотные тигли иногда немного разбиваются).

Определение жидкотекучести основных вискозиметров, шлаков при помощи нового прибора показало, что прибор дает правильные показания при достаточном предварительном прогреве в атмосфере печи (7 сек. при керамических тиглях и 10—12 сек. при железных тиглях), при погружении прибора близко к середине шлака, а также при определенной глубине погружения. Выражения глубины от 25 до 40 мм не дают значительных изменений результатов, но желательно более глубокое погружение (например 40 мм), что предотвращает, исключая колебаний при неровных шлаках.

На основании проведенных опытов нами была разработана улучшенная конструкция вискозиметра погружения. Особенности новой конструкции следующие: 1) стенки крышки позволяет после замеров и сетки крышки еще до взвешивания приблизительно определить количество метекшего шлака; 2) наклонные стенки стакана облегчают и ускоряют операцию удаления шлака для взвешивания; 3) емкость прибора достигает 800—900 г шлака, что позволяет удлинить время погружения и получать более точные результаты (пересчет можно сделать на 5 сек.); 4) трубка для отвода воздуха находится в крышке прибора, что предотвращает закупорение канала трубки шлаком и устраивает задержку в работе. Эта трубка служит также и ручкой для вынимания и снятия крышки.

В шлаке большого удобства в работе прибор является в печи через глазок крышки шлакового окна. Колечко наложенное к краю отверстия, равное точно 9 мм с отполированными стенками, обеспечивает получение надежных результатов.

Опыты с вискозиметром этой конструкции показали, что жидкотекучесть шлаков в условиях мартеновского цеха № 3 завода им. Дзержинского колеблется в пределах 50—350 г в 5 сек. (от очень густых до жидкоподвижных шлаков) при соответствующих показаниях прибора Герта от 30 до 150 мм.

В ряде случаев при росте жидкотекучести шлака (например, за счет увеличения содержания глинозёма в шлаке) оба типа приборов отмечают этот рост. Однако были случаи, когда прибор Герта показывал резкое падение жидкотекучести шлаков (например, к концу плавки с увеличением основности шлака), в то время как вискозиметр погружения показывал постоянство или увеличение этой жидкотекучести.

Это свидетельствует о том, что прибор Герта не отражает действительной вязкости шлака и его показания изменяются параллельно с вязкостью только при определенных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Грулов. Сталь, 8 (1940).
2. К. Иванов. Сталь, 4 (1940).
3. С. Герт. Ковк. Ратиаса и Stand. Рлат. 11, 1000—101 (1937), реф. «Сталь» иностранной металлургии, 2 (1938).
4. А. Бочвар. «Металловедение», ГОНТИ, стр. 175—174 (1940).
5. М. П. Волынский. Журнал физической химии, 4, 827 (1933), помещено в книге 3. Гетчо «Вязкость жидкостей», изд. 3-е (1936). М. П. Волынский и Л. В. Зверев. ДОКЛАДЫ, № 8, 22 (1940).
6. Крейбихъ. Ст. и Ежег. 25 (1940).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Е. А. СМОЛЯНИНОВА

КОНТРОЛЬ ВЯЗКОСТИ ВАГРАНОЧНЫХ ШЛАКОВ[1]

(Уральский индустриальный институт)

Вследствие отсутствия достаточно простой, удобной и точной методики определения вязкости вагрануючного шлака, его контроль в литейных цехах не осуществляется, между тем состав и свойства вагрануючного шлака оказывают большое влияние на характер плавки и свойства получаемого чугуна [1]. Для

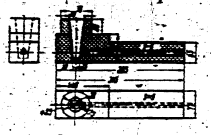


Рис. 1. Вискозиметр

систематического контроля изготовляется необходимое количество стеклянных вискозиметров, которые можно хранить в сухом состоянии в достаточном запасе.

Вискозиметр вручную подается под струю стекловидного по жидкому шлаку. После заполнения воронки вискозиметра шлаком производится измерение длины части канала, оставшейся незаполненной. За характеристику вязкости условно принята длина незаполненной части в миллиметрах. Разность между длиной канала и его незаполненной частью, т. е. длина струи шлака, характеризует его текучесть.

Для получения сравнимых результатов необходимо держать вискозиметр под струей шлака в горизонтальном положении всегда на одинаковом расстоянии от конца желоба.

Указанные на рис. 1 параметры стержневого вискозиметра не являются окончательными. После накопления на ряде заводов достаточного опытного материала можно будет установить оптимальные размеры вискозиметра. Стоимость одного вискозиметра на промышленности 3—5 руб., а метод контроля вязкости шлака весьма дешев и производится очень быстро (одно определение продолжается менее 1 мин.).

Пользуясь этой методикой мы проверили воздействие изменений химического состава и температуры шлака на его вязкость. От 13 опытных плавок, проведенных в разные дни, были отобраны пробы на химический анализ и проведены измерения температуры шлака и его условной вязкости. В качестве флюса в опытных плавках применялся один известняк.

Результаты химического анализа, измерения температур и вязкости шлака приведены в таблице.

Кроме того, было произведено дополнительно 7 измерений вязкости и температуры шлаков в другие дни.

Влияние химического состава шлака на его вязкость видно из приведенных диаграмм (рис. 2—9). Как

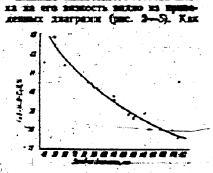


Рис. 2. Зависимость условной вязкости шлака от $FeO+MnO+CaO$

видно из рис. 2 и 3, вязкость шлака сильно понижается с увеличением в шлаке концентрации основных окислов $FeO + MnO + CaO$ и с увеличением отношения суммы $FeO + MnO + CaO + MgO$ к SiO_2 $\left(\frac{\Sigma MeO}{SiO_2}\right)$.

[1] В работе принимали участие В. В. Баранова и Б. А. Богоуш.

Состав, температура и условная вязкость шлаков

Химический состав, %								Температура ж. шлаков, °С	Условная вязкость, сек
SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	S			
31,4	7,8	8,1	6,8	35,8	1,16	0,[illegible]		—	109
27,6	8,4	9,4	6,7	34,4	1,05	0,[illegible]		—	54*
30,5	7,9	5,2	7,4	34,4	1,20	0,[illegible]		1258	116
30,5	7,8	5,4	7,4	35,5	0,91	0,[illegible]		1189	112
30,5	8,47	5,4	7,4	35,5	0,91	0,[illegible]		—	123
30,5	8,7	4,7	7,3	34,5	1,00	0,[illegible]		—	86
31,4	8,8	6,9	10,1	34,9	0,88	0,[illegible]		—	173
31,5	9,1	7,4	10,6	35,2	0,86	0,[illegible]		—	179
34,5	10,4	6,1	9,1	32,3	1,16	0,[illegible]		1176	156
30,5	9,2	10,6	7,3	30,4	0,86	0,[illegible]		—	156
30,5	9,1	5,7	8,5	34,5	1,16	0,[illegible]		1214	163
31,4	8,8	6,9	8,4	33,5	1,00	0,[illegible]		1179	138
31,4	10,5	5,4	8,7	33,5	0,95	0,[illegible]		1179	138
30,5	9,2	7,5	9,5	35,4	1,00	0,[illegible]		1189	116

* Не отражает условия температуры и концентрации.

Из графика на рис. 4 видно, как сильно понижается вязкость шлака с повышением в нем концентрации

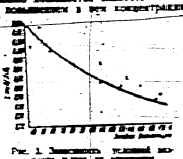


Рис. 4. Зависимость условной вязкости шлака от отношения $\Sigma MeO : SiO_2$

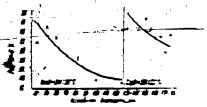


Рис. 5. Влияние $FeO + MnO$ на условную вязкость шлака

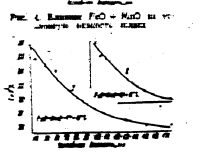


Рис. 6. Влияние содержания CaO на условную вязкость шлака

$FeO + MnO$. Для сравнимости, шлаки разбиты на две группы: с высоким и с низким содержанием CaO. Весьма отчетливо выявляется такое влияние CaO на условную вязкость шлака (рис. 5) при постоянном содержании в нем суммы $FeO + MnO$.

Предлагаемая методика определения вязкости вагрануючного шлака по своей простоте, дешевизне и точности вполне пригодна для регулярного цехового контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Гейлер. Литейное дело, т. IV, стр. 221—230. Библиографич. стр. 230.
2. А. А. Смолянинова. Литейное дело, 7 (1940).
3. А. А. Смолянинова. Литейное дело, 1—3 (1939).
4. БОИТО. Литейщик. Сборник «Брак чугунного литья и борьба с ним», стр. 108—111 (1946).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Е. О. Ванцов

К теории истинных деформаций

В последние годы для характеристики пластического деформационного состояния все чаще применяют так называемые истинные деформации.

$$\varepsilon = \int_{l_0}^{l} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_k}{l_0}. \qquad (1)$$

Вследствие свойства аддитивности, т. е. возможности простого сложения двух последовательных деформаций тела, истинные деформации позволяют получить более простое обобщение при изучении пластичности материалов. Однако аддитивность истинных деформаций, будучи особенностью логарифмического способа выражения деформации, не всегда может быть физически обоснована. В некоторых случаях, как это будет показано ниже, использование свойства аддитивности может оказаться ошибочным.

В общем случае, если тело деформируется, например, по направлению l неравномерно, необходимо расчленять деформацию на [illegible] точно малые участки. Если dl_0 вытягивалась, после [illegible] имеет длину dl_1, а [illegible] щее удлинение будет р[illegible]

$$\varepsilon_k = \frac{dl_1 - dl_0}{dl_0} + \frac{dl_2 - dl_1}{dl_1} + \ldots + \frac{dl_n - dl_{n-1}}{dl_{n-1}} = \int_{l_0}^{l_k} \frac{d(dl)}{dl}.$$

$$\varepsilon_k = \ln \frac{dl_k}{dl_0}. \qquad (2)$$

Последнее выражение является истинной деформацией тела в направлении l в данной точке.

Если тело деформируется неравномерно по направлениям l_1, l_2, l_3 всех трех главных деформаций, то из условия постоянства объема при пластической деформации следует:

$$dl_1 \cdot dl_2 \cdot dl_3 = (dl_0)^3 \qquad (3)$$

и три главные деформации для рассматриваемой точки будут равны:

$$\varepsilon_1 = \ln \frac{dl_1}{dl_0},$$

$$\varepsilon_2 = \ln \frac{dl_2}{dl_0}, \qquad (4)$$

$$\varepsilon_3 = \ln \frac{dl_3}{dl_0},$$

причем, по условию (3):

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0. \qquad (5)$$

При растяжении цилиндрического образца имеет место соотношение:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\frac{1}{2}\varepsilon_3,$$

где индексы 1, 2, 3 обозначают: радиальное, тангенциальное и продольное направления соответственно.

Если по направлению l деформация распределяется равномерно, то

$$\frac{dl}{dl_0} = \frac{l}{l_0}$$

и истинная деформация в точке равна общей истинной деформации всей первоначальной длины:

$$\varepsilon_l = \ln \frac{dl_0}{dl_0} = \ln \frac{l_k}{l_0} = \varepsilon_k.$$

Например, согласно исследованию Давиденкова и Спиваковой[1], можно с достаточной точностью считать, что в шейке растягиваемого образца распределение деформаций по сечению остается в процессе растяжения равномерным. Тогда:

$$wl^2 \cdot dl_0 = w^0 \cdot dl$$

и

$$\varepsilon_l = \ln \frac{dl}{dl_0} = \ln \frac{w_0^2}{w^2} = \ln \frac{F_0}{F} = \varepsilon_F \qquad (6)$$

или

$$\varepsilon_l = \ln \frac{1}{1-\psi}, \qquad (7)$$

т. е. истинная деформация растяжения цилиндрического образца в [illegible] сечении шейки равна истинной [illegible] этого поперечного [illegible] в шейке.

Понятие общей продольной деформации и общего истинного сужения имеет место только при однородной и равномерной деформации по всему объему образца, т. е. только до начала образования шейки.

При неравномерном распределении деформаций по направлению l соотношение между истинной деформацией в точке ε_l (уравнение 2) и общей продольной деформацией ε_k (уравнение 1) можно найти из простых соображений:

$$\varepsilon_k = \ln \frac{l_k}{l_0}.$$

Продифференцировав это выражение, приняв во внимание, что в общем случае l_0 зависит от текущей l, в начальной l_1 длине

$$d\varepsilon_k = \frac{dl_k}{l_k} - \frac{dl_0}{l_0} = \frac{dl_0}{l_0}\left(\frac{l_0}{l_k} \cdot \frac{dl_k}{dl_0} - 1\right).$$

Учитывая, что

$$\frac{dl_0}{l_0} = d(\ln l_0)$$

$$\frac{l_0}{l_k} = e^{-\varepsilon_k}, \quad \frac{dl_k}{dl_0} = e^{\varepsilon_l},$$

где e — основание натуральных логарифмов, и проведя соответствующие преобразования, получим:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_l + \ln\left(1 + \frac{d\varepsilon_l}{d(\ln l_0)}\right)$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_l + \ln(1 + \eta). \qquad (8)$$

В выражении

$$\eta = \frac{d\varepsilon_l}{d(\ln l_0)} \qquad (9)$$

величина η представляет собой [illegible] деформацию [illegible] данной точке.

Если в процессе удлинения начальная длина не меняет [illegible] (l_0 = const), как это, например, [illegible] при растяжении образца в [illegible], где шейка сосредоточивает всю длину деформируемой части образца, то аналогичным рассуждением легко получить

$$\varepsilon_k = \varepsilon_l + \ln\left(\frac{d\varepsilon_l}{d(\ln l_k)}\right) = \varepsilon_l + \ln \eta. \qquad (10)$$

Построение диаграмм истинных напряжений — истинных деформаций следует выполнять с учетом того, как подчиняется истинная деформация, а свойством аддитивности истинных деформаций можно пользоваться только, когда это соответствует механическим процессам изменения деформаций. Если предварительная деформация была неравномерной по какому-либо направлению, то изменение последующей равномерной деформации по этому же направлению механически не является общей предшествующей деформации. Правильнее было бы, зная распределение истинных деформаций по сечению, сложить последующую деформацию с истинной деформацией в каждой достаточно малой клеточке.

В этом отношении многие работы даже крупных исследовательских групп методологически неверны. Например, Зейт

[1] Н. Н. Давиденков и Н. Н. Спивакова. Заводская лаборатория, XI, 4 (1942).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

и Ланнгуе[2] приводит итоговую диаграмму (рис. 1), полученную у нас большую известность. Пользуясь свойством аддитивности истинных

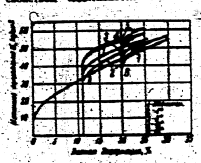


Рис. 1. Кривые растяжения отожженной и предварительно прокатанной (при разных углах фильера) латуни Л5-63 (по Лангу). Истинные деформации при волочении 11 и 30%

деформаций, авторы нанесли на один график кривые растяжения латуни Л5-63 в отожженном (нижняя кривая) и в предварительно наклепанном волочением состояниях. Волочение производилось до 11 и до 30% истинной деформации путем протяжки при разных углах фильеров (от 4 до 32°). Истинная деформация при волочении определялась как общая деформация сечения:

$$\varepsilon_r = \ln \frac{F_0}{F_k}.$$

Из [illegible]та, что кривые растяжения [illegible]ного предварительно волочением металла не совпали с кривой растяжения отожженного металла, Ратнер[3] пришел к выводу, что предельная пластичность, определенная для разных напряженных состояний, значительно колеблется по величине для одного и того же металла. Собственные опыты Ратнер по растяжению предварительно прокатанных (углы фильера 6°) до разной степени обжатия прутков из стали разного состава подтвердили упомянутый выше вывод.

[2] F. Sachs u. B. Lankuto. Mit. i. d. tech. Materialprüfungsamt. Spezial Forschung, XVI, S. 43 (1931).

[3] С. И. Ратнер. Вестник инженеров и техников, 7, 246 (1947).

Между тем, в свете изложенных положений теории истинных деформаций, такой вывод во крайней мере не строг, если не ошибочен. При протяжке прутков трудно избежать неравномерности распределения деформаций по сечению, и можно считать, что чем больше угол фильера, тем больше неравномерность деформаций по сечению прутка при прочих равных условиях. Неравномерность распределения деформаций по сечению, очевидно, будет существенно зависеть от свойств металла и условий протяжки (скорость, смазка, качество трущихся поверхностей, температурные условия и т. п.), и отбрасывать этот фактор без достаточных прямых экспериментальных обоснований, как это сделал Ратнер, видимо нельзя.

Приведем для практических примеров в доказательство целесообразности учета изменения истинных деформаций по сечению образца при неравномерном их распределении.

Известно, что при сжатии образцов, вследствие трения их торцов

Рис. 2. Схема деформации при сжатии образца с большим трением на торцах

образцы деформируются бочкообразно (рис. 2). Обычно деформация подсчитывается либо по сжатию [illegible]:

$$\varepsilon_r = \frac{F_0 - F_k}{F_0},$$

либо по истинному сжатию:

$$\varepsilon_r = \ln \frac{F_0}{F_k}.$$

Между тем из рисунка видно, что при значительном трении на торцах

[illegible] может случаться так, что волокна в (близкие к оси волокна (обнаружения abc, рис. 2) сжимаются не уплотняются, а удлиняются, а при этом даже в очень значительной степени. Поэтому для случая бочкообразно деформируемого сжимаемого образца подсчет деформаций по ε_0 или ε_r не отражает физических процессов в сжимаемом образце.

Вторым примером могут служить деформации изгибаемого надрезанного образца (рис. 3). Ввиду для надреза, на поверхности его, в результате пластической деформации возникают сжимающие деформации.

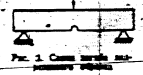


Рис. 3. Схема изгиба надрезанного образца

Если b_0 — ширина образца до возникновения, а b_k — после растяжения, то [illegible]лось бы общая истинная деформация

$$\varepsilon_r = \ln \frac{b_0}{b_k}$$

[illegible] пластичность в [illegible] рис. 4 приведены результаты [illegible] истинных деформаций в [illegible] точках по длине надреза, [illegible] путем нанесения рисок [illegible] надреза образца стали ХН[illegible] и измерения расстояний между ними [illegible], после деформации [illegible] изгибом по схеме рис. 3. По [illegible] дифференцированным экспериментальной кривой

$$l_k = f(l_0)$$

и определения величин

$$\varepsilon_r = \ln \frac{l_0}{l_k}$$

были получены кривые, приведенные на рис. 4.

На графиках распределения истинных деформаций видно, что деформации сжатия наиболее сосредо-

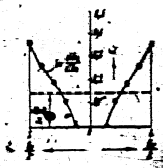


Рис. 4. Распределение истинных деформаций сжатия по длине надреза l_0 при [illegible] длине надреза в [illegible]

точках у линии надреза и сосредоточены деформации растяжения в [illegible] зоне надреза.

Выводы

1. [illegible] способы расчета истинных пластических деформаций и показано различие в истинных характеристиках пластичности, подсчитанных разными способами.

2. [illegible] способ подсчета истинной деформации при наличии деформированного состояния тела должен тщательно обосновываться и сопоставляться, иначе могут получиться неправильные результаты.

3. Повышение свойства пластичности истинных деформаций требует полного представления о неравномерности деформации тела и допустимо только при учете неравномерности распределения деформаций по данному направлению.

4. На примерах показана целесообразность изучения локальных истинных деформаций для характеристики пластичности в условиях различных напряженных состояний.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

И. С. МАКЕЕВИЧ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАТЕРИАЛА К КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ[1]

Характеристика материала, определяющая его чувствительность к концентрации напряжений, имеет большое практическое значение. Эта характеристика должна быть достаточно зрелой, чтобы ее можно было определить в условиях заводской лаборатории, и в то же время достаточно надежна, чтобы характеризовать материал.

Детальные исследования с целью определения влияния выточек при статическом нагружении на образцах различных образцов термообработанной стали были проведены Зиксом, Любаном и Эбертом. Ими же изучалось и влияние эксцентриситета на растяжение образцов с выточкой. Более кучкой влияние перелома при испытании на разрыв болтов из хромансиля различной прочности[2]. Результаты этих работ уже дают нам многие данные о влиянии концентраций напряжений из материалы различной прочности. Так, увеличение предела прочности материала до 170 кг/мм² при наличии выточек по существу не увеличивает прочность детали по сравнению с изготовленной из материала с пределом прочности 120 кг/мм². Однако при всей своей ценности для практики эти опыты имеют тот недостаток, что их проведение требует очень тщательно изготовленных образцов и точной центровки, а между тем в условиях заводской лаборатории это не всегда достижимо.

В качестве сравнительной характеристики чувствительности материала к концентрации напряжений нами было предложено считать место разрушения образца с различными выточками, сделанными таким образом, чтобы разница концентраций напряжений в выточках компенсировалась величиной остающегося поперечного сечения образца, больший у более острой выточки.

В наших опытах производилось разрыв образцов с тремя выточками, причем чем меньше был радиус закругления и, следовательно, больше концентрация напряжений, тем больше было и поперечное сечение образца. Так, при радиусе выточки в 0,5 мм поперечное сечение равнялось 68,5 мм², при радиусе выточки в 1,0 мм — [illegible] и при радиусе выточки в 2,0 мм — 60,7 мм².

Таким образом получается как бы компенсация увеличения концентрации напряжений уменьшением сечения. Естественно предположить, что образцы из материалов, более чувствительных к концентрации напряжений, будут разрываться по выточкам с меньшим радиусом, а образцы из материалов менее чувствительных — по выточкам с большими радиусом закругления, с меньшим поперечным сечением.

Перелом, который всегда имеет место при обычных испытаниях на разрыв, может несколько изменить картину, увеличив число образцов, разрушающихся по более острой выточке. Ввиду этого для безошибочного суждения о материале испытания необходимо производить на нескольких образцах.

В наших опытах образцы были изготовлены с цилиндрической головкой (см. рисунок). Общая длина рабочей части равна 100 мм, расстояние между выточками 25 мм.

Диаметр образца без выточки 10 мм, диаметр образца выточки $R = 0{,}5$ мм — 9,0 мм; в выточках $R = 1{,}0$ мм — 8,9 мм и $R = 2{,}0$ мм — 8,8 мм.

Статический разрыв образцов производился на 20-тонной разрывной машине Амслера, а динамический на 30-кгм копре производства ГЗИП. В том случае, если 30 кгм было недостаточно для разрыва образца, образец разрывался несколькими ударами.

[1] В порядке обсуждения.

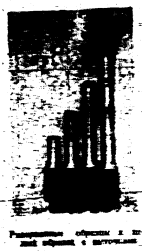
[2] Использованные в этой работе данные можно найти в книге Я. Б. Фридман «Механические свойства металлов» (1946).

Всего нами было испытано 8 материалов. При этом были испытаны образцы различной твердости из стали 45 и 18ХНВА. Химический состав и твердость исследованных материалов приведены в табл. 1. Результаты испытаний приведены в табл. 2 и 3.

Для [illegible] сравнения отдельных [illegible] можно установить следующие [illegible] баллы. В данном случае при наличии трех выточек целесообразно выбрать трехбалльную систему. При этом мы будем считать, что материалы, менее чувствительные к концентрации напряжений, разрываются по выточке с радиусом в 2 мм, имеют первый балл; выточке с радиусом в 1,0 мм — второй балл и по выточке с радиусом в 0,5 мм, т. е. материалы, обладающие чувствительностью, — третий балл. Если образцы одного и того же материала разрываются по различным выточкам, то балл этого материала будет определяться как среднеарифметическое баллов отдельных образцов. В случае разрыва образца по выточке будем считать, что мы имеем худший балл, т. е. абсолютную чувствительность. В такой системе результаты наших испытаний приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 2 и 3, различные материалы по чувствительности к концентрации напряжений располагаются согласно нашей методике в определенной последовательности, не связанной ни с прочностью, ни с пластичностью.

Так, к материалам, имеющим малую чувствительность к концентрации напряжений, т. е. первый балл, относятся сталь 18ХНВА с различной твердостью, сталь 12ХН3А, алюминий, дюраль и чугун. Таким образом наряду с пластичными материалами, как алюминий, дюраль и сталь 18ХНВА, мы имеем такой материал, как чугун, который по своей прочности и пластичности занимает последнее место, но по чувствительности к концентрации напряжений, т. е. первый балл, относится к материалам, имеющим высокую чувствительность к концентрации напряжений, т. е. второй балл.



Разрушенные образцы с различной формой с выточками

Таблица 1

Химический состав и твердость исследованных материалов

Материал	Химический состав, %						Твердость по Бринелю
	C	Cr	Ni	W	K	Mn	
Сталь 45	0,45	—	—	—	0,20	0,35	156
Сталь 45	0,45	—	—	—	0,20	0,35	207
Сталь 18ХНВА	0,11	0,70	3,50	—	0,16	0,65	241
Сталь [illegible]	0,11	1,00	—	—	1,20	0,35	217
Сталь [illegible]	0,41	1,30	—	—	0,15	0,45	321
Сталь 12ХН3А	0,13	0,70	4,5	1,0	0,15	0,65	271
Сталь 18ХНВА	0,19	1,00	4,0	1,0	0,15	0,65	321
Чугун	3,1	—	—	—	2,3	0,7	156
Дюраль Д-1	Медь 4,1	Магний 0,5	—	—	—	—	82
Силумин	Алюминий 0,4	—	—	—	13,0	—	111
Алюминий	—	—	—	—	—	—	[illegible]

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Таблица 2

Результаты испытания образцов с надрезами на статическое и динамическое разрывы

Материал	Статический разрыв: Разрывное усилие, кг	Статический разрыв: Удлинение, %	Динамический разрыв: Разрывное усилие, кг	Динамический разрыв: Удлинение, %	Материал	Статический разрыв: Разрывное усилие, кг	Статический разрыв: Удлинение, %	Динамический разрыв: Разрывное усилие, кг	Динамический разрыв: Удлинение, %
Сталь 45-1	7,0	4000	1,0	2,1–10	Сталь 18ХНМВА-2	2,0	8400	2,0	1,1–12
	1,5	4000	2,0	2,1–10		2,5	8000	1,5	1,1–12
	1,5	4000	1,0	2,1–9		2,5	8000	2,5	1,1–12
Сталь 45-2	0,5	6000	1,0	2,1–9	Чугун	2,0	1500	2,5	0,1–1,3
	2,0	6000	0,5	2,1–9		2,5	1500	0,5	0,1–1,0
	0,5	6000	2,0	2,1–9		2,0	1500	0,5	0,1–1,0
Сталь 18ХМЗА	2,0	5000	2,0	2,1–13	Дюраль	2,0	1800	2,0	0,1–12
	2,5	5000	2,0	2,1–13		2,5	1800	2,0	0,1–12
	1,0	5000	2,0	2,1–11		2,0	1800	2,0	0,1–12
Сталь 40ХС	0,5	6000	0,5	1,1–4	Силумин	1,0	800	1,0	0,1–11
	0,5	6000	0,5	0,1–4		1,5	800	1,5	0,1–1,5
	0,5	6000	1,0	0,1–3,8		1,0	740	1,0	0,1–1,0
Сталь 18ХНМВА-1	2,0	8000	2,0	1,1–8	Алюминий	2,0	1,0	2,0	0,1–10
	2,0	8000	2,0	2,1–11		2,0	800	2,0	0,1–9
	2,0	8000	2,0	2,1–11				2,0	0,1–11

хрупкий материал, как чугун. Максимальную чувствительность к концентрации напряжений (3–4 балл) показала сталь 40ХС, хотя ее твердость и следовательно и предел прочности, значительно меньше, чем стали 18ХНМВА.

Эти результаты не находятся в противоречии с имеющимися представлениями о чувствительности отдельных материалов к концентрации напряжений.

Так, малая чувствительность чугуна может быть объяснена имеющимся уже в чугуне надрезом в виде включений графита. Трудно объяснить значительную чувствительность стали 40ХС, имеющую твердость по Бринелю всего лишь 270, и, следовательно, значительную пластичность и малый предел прочности. Еще труднее, исходя из обычных механических характеристик, предсказать поведение таких материалов, как хомяк чугун, электрон и твердые сплавы.

Таблица 3

Результаты испытаний образцов с надрезами, обработанными по предложенной трехбалльной системе

Материалы	Статический разрыв, балл	Динамический разрыв, балл
Сталь 45-1 . . .	1,7	1,3
Сталь 45-2 . . .	2,3	2,0
Сталь 18ХМЗА . .	1,7	1,0
Сталь 40ХС . . .	2,8	2,7
Сталь 18ХНМВА-1	1,0	1,0
Сталь 18ХНМВА-2	1,0	1,0
Чугун	1,3	1,3
Дюраль	1,0	1,0
Силумин	1,7	2,0
Алюминий	1,0	1,0

Выводы

1. Предложенный экспериментальный метод определения чувствительности материалов к концентрации напряжений дает возможность расположить материалы в определенной последовательности по их чувствительности к концентрации напряжений, т. е. надрезам, выточкам и галтелям.

2. Получаемая согласно этому методу характеристика (балл) материала не может быть выведена из других обычно определяемых механических характеристик материала.

3. Использованные нами образцы в выточках отжиги нельзя считать наиболее благоприятными. Для окончательного выбора геометрических размеров образцов и количества выточек необходимо проведение аналогичной работы на большем числе образцов из различных материалов.

4. Сравнение результатов динамического и статического разрыва указывает на возможность в дальнейших опытах ограничиться только статическими испытаниями.

5. Число образцов для каждого материала целесообразно увеличить, доведя его до 7–10.

Г. Я. БАКАЛЬЩИК

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА И ГРАНИЦ МЕЖДУ ЗЕРНАМИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И МЕТОДИКА ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

(Всесоюзный институт авиационных материалов)

Развитие металловедения и требования производства поставили задачу измерения твердости тонких поверхностных слоев, структурных составляющих сплавов, очень тонких листов и полос после прокатки.

Автором был сконструирован и изготовлен прибор для измерения микротвердости, представленный на рис. 1. Основной частью прибора является вертикальный металлографический микроскоп с револьверной головкой и предметным столиком с микрометрическими винтами. В одно из гнезд револьверной головки вмонтируется специальное приспособление с индентором Виккерса (острием в виде алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями у вершины). Индентор укреплен в грузе, вес которого вместе с индентором равен 50 или 25 г. Совместить ось индентора с оптической осью микроскопа можно при помощи трех винтов, изменяющих положение детали, направляющей груз с индентором. Малые величины отпечатка (несколько микрон) требует особо тщательного производства опыта и точного измерения. Диагонали отпечатка измеряются микрометрическим окуляром при увеличении микроскопа 650. При тщательном проведении опыта отпечаток получается в определенном месте и при повторении

Рис. 1. Общий вид прибора.

нагрузки пирамида снова попадает в прежний отпечаток.

Величины отпечатка, определяющие твердость материала, зависят

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

от ряда факторов, которые должны быть учтены при конструировании прибора и работе с ним. Одним из первых требований, предъявляемых к прибору, является постоянство нагрузки. При вертикальном расположении приспособления с индентором под тубусом микроскопа величина силы трения очень невелика, но при отклонении от вертикали сила трения будет возрастать при увеличении угла, и при 10° погрешность достигает уже 3%. Большое значение имеет также перпендикулярность плоскости шлифа к оптической оси микроскопа и оси индентора, так как при наклонном положении диагонали отпечатка будут иметь различную длину.

Определение числа твердости H_v производится по формуле

$$H_v = 1854 \frac{P}{d^2} \text{ кг/мм}^2,$$

где P — нагрузка, г; d — длина диагонали отпечатка, μ.

Однако тщательная установка прибора и микрошлифа, так же, как и тщательное измерение отпечатка, еще не гарантируют получения точного результата. При определении микротвердости имеет значение, в какой части зерна производится испытание. Даже в случае гомогенного сплава разница в твердости в центральной части зерна и у его границ должна быть довольно значительной. Исключения кристаллическая структура поверхностного слоя и незначительные примеси на границах зерен препятствуют деформации, вследствие чего цифры твердости будут значительно выше. Очевидно и размеры зерна также должны оказаться на величине твердости: меньше зерна, вследствие относительно большего влияния границ, должны иметь более высокую твердость.

Для того чтобы установить влияние границ зерна, зерна двух его размеров из микробрекчии, у которой был исследован [illegible] структурой феррита [illegible] отжига в течение 48 час. при температуре 1000°. Измерения был произведен объективом сферобъ в протравлен 4%-ной азотной кислотой. Исследование микротвердости производилось на приборе, описанном выше.

На микрошлифе было измерено более 500 отпечатков, чтобы исключить влияние случайных отклонений. Расположение отпечатков и их количество по группам приведены в табл. 1. У каждого отпечатка измерялись обе диагонали и для подсчета твердости применялись средние. Для первой и второй групп (центр и полурадиус) производилось измерение площади зерна.

На рис. 2 приведены кривые частоты микротвердости по первым пяти группам. Около каждого максимума для снижения точной отмечена средняя микротвердость по группе. Отклонения во всех случаях незначительное, что дает возможность считать эти цифры достаточно надежными. Из сопоставления этих кривых видно, что наименьшая твердость наблюдается в центре зерна. Приближение отпечатка к границе зерна связано с повышением микротвердости.

Таблица 1

№ п/п	Расположение отпечатка	Количество измерений
1	В центре зерна феррита	71
2	На половине расстояния между центром и краем зерна (на полурадиусе)	180
3	На стыке двух зерен (граница двух зерен)	202
4	На стыке трех зерен (граница трех зерен)	47
5	На стыке четырех зерен (граница четырех зерен)	8
6	На стыке пяти зерен (граница пяти зерен)	1
	Всего	509

Таблица 2

Расположение отпечатка	Размеры зерна в μ²	1600	3600	3600	4900	6400	9900	9900	9900	10000
В центре	Число зерен	1	10	10	10	6	7	5	1	4
	Твердость H_v	171,1	114,07	115,2	115,9	106,3	105,2	107,3	89,3	98,3
На полурадиусе	Число зерен	9	18	24	30	12	27	7	6	8
	Твердость H_v	137,05	130,11	129,4	131,06	127,84	130,74	132,08	131,19	132,96

На рис. 3 показано изменение микротвердости в центре и на полурадиусе зерен в зависимости от его величины. Как и следовало

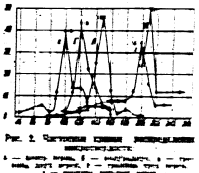


Рис. 2. Частотная кривая распределения микротвердости

А — зерно феррита, Б — микротвердость, 1 — группа двух зерен, 2 — граница трех зерен, 3 — граница четырех зерен

ожидать, микротвердость в центре зерна значительно уменьшается при увеличении его размеров

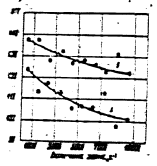


Рис. 3. Влияние величины зерна на микротвердость феррита

А — в центре, Б — на полурадиусе

с 124 кг/мм² — для мелких, до 100 кг/мм² — для крупных зерен (см. табл. 2).

Кривая понижения микротвердости на полурадиусе зерна значительно более пологая, чем в центре, что дает возможность считать микротвердость на границе двух зерен величиной, не зависящей от их размера.

Изменение микротвердости в зависимости от величины зерна в стали приведено на рис. 4. Среднее значение микротвердости по

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

группах в 2, 3 и 4 зерна в стыке лежат на кривой, дальнейший ход которой показан пунктиром. Такой ход кривой как кажется наиболее

Рис. 4. Изменение средней микротвердости в зависимости от расположения отпечатка

вероятным для случая, когда на границах зерен нет твердых составляющих (карбиды, неметаллические включения и т. п.). Пределом микротвердости в этом случае, по мере увеличения числа зерен в стыке, должна быть твердость исследуемой кристаллической структуры данного материала (истинная поверхностная твердость). Во втором случае, когда на границах выделяются твердые составляющие (карбиды и т. п.), твердость должна возрастать до значений, приближающихся к твердости этих включений. Положение точки, определяющей микротвердость в стыке пяти зерен (см. рис. 4), значительно выше этой кривой, что является подтверждением большого значения карбидов, выделяющихся на границах. К сожалению стык пяти зерен удалось отметить только один раз и данные этого единичного определения микротвердости нельзя считать надежными.

На основании результатов исследования можно заключить, что для структурно однородных технических материалов имеется соответствие между средними значениями микротвердости в центре зерен и микротвердостью.

Для суждения об истинной микротвердости структурной составляющей следует принимать в расчет только те отпечатки, которые получены в центре наиболее крупных зерен. Микротвердость мелких зерен и крупных около границы является повышенной, вследствие влияния границ зерна как сбоку, так и снизу.

Нельзя также считать правильным мнение о равноценности средних значений микротвердости и микротвердости в структурно однородных материалах. В табл. 3 приведены сравнительные данные по твердости образца, подвергавшегося исследованию. Микротвердость прекрасно совпадает со средней микротвердостью по центрам зерен и значительно ниже средней микротвердости структуры без учета места отпечатка.

При определении микротвердости, когда деформация затрагивает большой объем, свойства пограничного слоя оказывают незначительное влияние на процесс деформации, особенно при крупном зерне. При определении микротвердости пограничный слой, неоднородности в зернах, пустоты, включения, выделения и т. п. будут очень сильно сказываться на результатах, причем тем больше, чем меньше нагрузка на индентер. Большой разбег данных по всем группам (см. частотные кривые на рис. 2) объясняется влиянием этих факторов.

Таблица 3

Способ и место определения твердости	H_V, кг/мм²
Микротвердость по Виккерсу при нагрузке 10 кг	112
Микротвердость средняя при нагрузке 25 г:	
во центрах зерен	111,2
во зернах	125,5
во стыках зерен	129
во зернах в границах	144,5

Выводы

1. Действительная микротвердость структурной составляющей определяется с средним значением, получаемым в центре наиболее крупных зерен.

2. Микротвердость значительно увеличивается при измерении ее на границах зерна, особенно, если отпечаток находится на стыке нескольких зерен. Последнее может иметь место значительно чаще, чем мы наблюдаем, так как такой стык может находиться на незначительной глубине под поверхностью шлифа (зерна).

3. При изучении микротвердости структурных составляющих в различных сплавах в зависимости от легирующих элементов необходимо сравнивать данные, полученные только в центрах зерен, во избежание влияния размеров.

4. Сплав с неоднородной структурой, при прочих равных условиях, будет обнаружить более высокой микротвердостью в больших ее постоянствах.

5. Микротвердость гомогенных сплавов близка к средней микротвердости структуры в центрах зерен.

от редакции

В статье Г. Я. Бакальщик рассматриваются результаты исследования по микротвердости зерен конструкционных сплавов, при определении результатов зерна в листах расположенных отпечатков по отношению к границам зерен, а на основе анализа этих результатов делаются выводы, отличающиеся от литературных исследований.

Следует признать, что размеры отпечатков (около 20 μ) слишком велики по сравнению с размерами самого зерна (исключение от 25 до 100 μ). При дальнейшем изучении вопроса было-бы полезно сделать сравнение данных, что и использовано автором. Для уточнения методики исследования было-бы целесообразно использовать сопоставление между размерами отпечатков и размером зерна (при разных размерах отпечатков и зерна), для данных материалов, а также выяснить растворимость отпечатков размером со стороны зерна.

Отметим, что отпечатки средних размеров (при зерне 1,5 μ стали нержавеющей) показывают минимальной микротвердости отпечатков, дают наименьшую твердость, что и сказывается несколько. Общая твердость наименьшая также обнаружена, не дают сомнения.

Повышенная твердость зерна (даже на стороне обнаружить) автором в основном влияние в исследуемой кристаллической структуры, но на не сравнение обнаружения расстояния, на которых может сказываться влияние, а также не исключено возможное влияние стыка: причина — в первую очередь неоднородность зерна по составу.

Эти замечания не умаляют ценности статьи Г. Я. Бакальщик.

Отдельные большие значения несколько более высокие отличаются в большинстве возможно объяснить на микроструктуру. Редакция предлагает автору обратиться, имеющие свои работы в этой области, подробнее сообщить особенностями на страницах нашего журнала.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Н. Я. Клинов и Г. Л. Шварц

МЕТОДИКА КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ СТАТИЧЕСКИ НАГРУЖЕННОГО МЕТАЛЛА

(Московский институт химического машиностроения)

Металлы и сплавы в механически напряженном состоянии обнаруживают совсем иную коррозионную стойкость, чем при отсутствии напряжений. Коррозионное разрушение нагруженного металла протекает не только более интенсивно, но часто также сопровождается растрескиванием металла.

Способы создания напряжений различными приспособлениями и для различных видов образцов, применяемые при исследовании коррозии статически нагруженного металла,

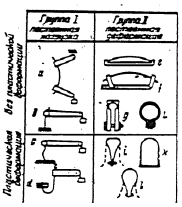


Рис. 1. Способы создания статических напряжений в образцах для испытаний

могут быть подразделены, как это наглядно представлено на рис. 1, на две группы [1].

Группа I — напряжения создаются вследствие приложения к образцу определенного внешнего усилия.

Группа II — напряжения создаются вследствие сообщения образцу определенной деформации.

В случае создания напряжений в образце по первому способу — напряжения в течение всего периода испытания остаются постоянными, если нет растрескивания образца или заметного изменения его поперечного сечения. При растрескивании напряжения быстро увеличиваются, что часто приводит образец к полному разрушению.

При испытании напряженных образцов по второму способу (скобы типа от *а* до *д*, рис. 1) в результате равномерной коррозии, а также при появлении трещин в образцах напряжения уменьшаются. Бреннер [1] наблюдал за период в восемь суток, при испытании в растворе щелочи при температуре 100—150°, снижение напряжений в образцах от 23 до 31%.

При испытании по первому способу допускается меньшая ошибка, чем при испытании по второму.

Комбинированное воздействие агрессивной среды и механических напряжений заставляет несколько иначе подходить к оценке стойкости материала, чем это принято при обычных испытаниях на коррозию. Так как помимо увеличения скорости коррозии, при наличии в металле напряжений, коррозия может не быть равномерной, то наиболее распространенный метод контроля коррозии — изменение в весе — либо вовсе не применяется, либо может носить только сравнительный характер.

Конструктора интересует, главным образом, насколько в процессе коррозии ухудшаются механические свойства детали, а следовательно и целой конструкции. Исходя из этих соображений, о степени коррозии металла в напряженном состоянии возможно судить:

1. По изменению механических свойств металла; при этом измеряется:

а) относительное изменение предела прочности

$$K_1 = \frac{\sigma_k - \sigma_0}{\sigma_0} \cdot 100^\circ, \text{ за время } t,$$

б) относительное изменение остаточного удлинения

$$K_1 = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100^\circ, \text{ за время } t.$$

2. По времени, протекающему до разрушения образцов, подвергнутых различным нагружениям.

Это дает возможность установить те максимальные напряжения, при которых не наступает разрушения напряженного металла. Эти напряжения могут служить исходными при определении коэффициента запаса прочности для данного материала при работе его в тех же условиях агрессивной среды и нагружения.

3. По результатам металлографического исследования прокорродировавших образцов. Целью металлографического исследования является изучение глубины внутренних изменений металла при коррозии, а также подробное изучение характера разрушения поверхности металла. Шлиф для микроисследования изготавливается методом шлифа части образца легкоплавким сплавом. Сначала исследуется нетравленый шлиф. В разрезе на границе металл-заливка обнаруживается изменение поверхности. Затем производится исследование самого металла, причем главное внимание обращается на межкристаллитную сетку. На участках металла, не поврежденного межкристаллитной коррозией, на нетравленом шлифе обычно не удается обнаружить границы кристаллов. При интеркристаллитной коррозии границы обнаруживаются, особенно у краев шлифа, откуда распространяется коррозия.

4. По результатам исследования внешнего вида образца (изъяны поверхности, царапины, трещины и т. п.).

В литературе [2, 3, 4, 5] описаны различные типы приборов и приспособления для испытания при постоянной нагрузке, однако в большинстве случаев они очень громоздки.

При исследовании образцов, нагруженных определенным растягивающим усилием, мы применяли несложное приспособление, которое изображено на рис. 2.

Приспособление состоит из рамы *1*, в нижнем седле которой и седла

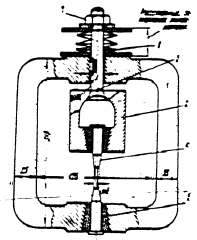


Рис. 2. Приспособление для испытания образцов в растянутом состоянии

зацепа *3* вставляется текстолитовое полукольцо *5*, служащее для смягчения обжима *4* в центрировании растягивающего усилия.

Палец зацепа *7* на верхнем конце имеет мелкую метрическую резьбу. На этот конец надевается калибровочные пружины Бельвиля *6*, служащие для создания и измерения усилий, приложенных к образцу.

Палец посажен на шпонке в верхнем седле рамы, чтобы избежать проворачивания при затягивании гайки, которое привело бы к дополнительному нагружению образца крутящим моментом.

Растягивающее усилие на образце создается затягиванием гайки *8*, сжимающей пружину *6*.

В целях создания жесткости приспособления для растяжения образцов были применены пружины Бельвиля. Эскиз такой пружины представлен на рис. 3.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Пружины рассчитывались по формуле

$$k = Pc\,(d-c) : E\left[\frac{\mu}{12(d-c)}\ln\frac{d}{c} + \frac{d^2 h}{2}\left(\frac{d+c}{2} - \frac{d-c}{\ln\frac{d}{c}}\right)\right],$$

где

E — модуль упругости $P = \frac{P}{2\pi r}$ кг/см,

а остальные обозначения показаны на рисунке.

Величина растягивающих усилий, приложенных к образцу, определяется по осадке пружин при их

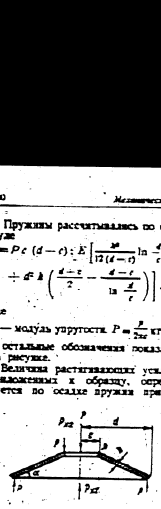


Рис. 3. Элемент пружины Бельвиля

сжатии или по показаниям тензометра системы Аистова, устанавливаемого на образце.

При проектировании пружин Бельвиля к приспособлению необходимо задаться числом пар элементов пружин Бельвиля и осадкой каждого элемента (3 см) при заданных минимальном (P_{min} кг) и максимальном (P_{max} кг) осевых усилиях, прилагаемых к образцу. Пружины изготовлялись из стали У10.

Набор пружин Бельвиля перед каждой серией испытаний калибровался на прессе Гагарина.

Линейная зависимость между нагрузкой и величиной осадки набора пружин сохранялась лишь до 800 кг. При приложении к образцу усилий выше 800 кг, о величине их судили по показаниям тензометра системы Аистова.

Нами испытывались «нормальные» образцы цилиндрической формы (рис. 4) и образцы «с надрезом» (рис. 5).

Диаметр опасного сечения «нормального» образца $d_0 = 5$ мм, что соответствует площади поперечного сечения $F_0 = 0{,}196$ см². Отклонение размера сечения образца было не более 0,02 мм в пределах одного образца и 0,2 мм между образцами. Длина образца:

$$l_0 = 6d_0 = 30 \text{ мм } (l_0 = 9{,}7\sqrt{F_0}).$$

Поверхность образца, подвергающаяся действию коррозионной среды, составляет 17,85 см². Часть нормальных образцов после изготовления подвергалась термической обработке. Размеры опасного сечения образца «с надрезом» и допуски на величину сечения те же, что и для «нормального». Поверхность образца, подвергаемая действию коррозионной среды, составляет 18,7 см².

Для проверки точности измерения осевых усилий измерялась деформация всей системы при помощи тензометра Аистова.

В случае образцов «с надрезом» номинальное нормальное напряжение определяется по формуле:

$$\sigma_0 = \frac{P}{F_0} \text{ кг/мм}^2,$$

где F_0 — площадь поперечного сечения с учетом ослабления сечения надрезами, отверстиями.

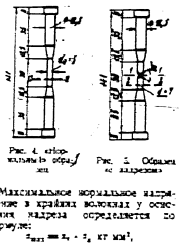


Рис. 4. «Нормальный» образец

Рис. 5. Образец «с надрезом»

Максимальное нормальное напряжение в крайних волокнах у основания надреза определяется по формуле:

$$\sigma_{max} = \alpha_\sigma \cdot \sigma_0 \text{ кг/мм}^2,$$

где α_σ — коэффициент концентрации напряжений, определенный по номограмме Нейбера [5].

Форма ослабленного сечения образца определяется под микроскопом с измерительной шкалой.

После создания в образцах определенных напряжений приспособление вместе с образцами обезжиривается спиртом и помещается в сосуды с коррозионной средой. Во избежание влияния контакта образцов с металлом приспособления, подкладки 1 (см. рис. 2), как уже указывалось, вытачиваются из электроизоляционного материала: текстолита или эбонита.

Разработанная нами методика применялась для исследования коррозии образцов различных металлов, подвергнутых статическому нагружению на растяжение, в различных агрессивных средах и дала благоприятные результаты.

Были проведены испытания углеродистых сталей с различным содержанием углерода от 0,17 до 0,78% в трех средах: кислой, кислоте, растворе хлористоводородного аммония и щелочи натра, как с «нормальными» образцами, так и с образцами «с надрезом».

В виде иллюстрации приведем результаты исследования стали с экспериментальным номером Ст. 4, химический состав и механические

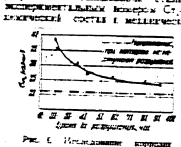


Рис. 6. Исследование влияния напряженных образцов на выделение стали Ст. 4 в 30%-ном растворе NH_4NO_3 при 80°

свойства которой представлены в табл. 1.

Испытание напряженных образцов с надрезом производилось в 30%-ном растворе хлористоводородного аммония. Закрепленные тяги из

Таблица 1

Химический состав и механические свойства Ст. 4

Химический состав, %					Механические свойства, %						
C	Si	Mn	S	P	σ_b кг/мм²	σ_s кг/мм²	σ_p кг/мм²	δ_5 %	ψ %	a_k кг/см²	f_B кг/мм²
0,30	0,23	0,53	0,048	0,017	52,3	33,4	30,0	26,1	52,6	104	

Таблица 2

Результаты испытания Ст. 4

№ образца	Характеристики образцов: диаметр мм	длина мм	F кг/мм²	σ_0 кг/мм²	α_σ	Нагрузка: σ_{max} кг/мм²	σ_{max} кг/мм²	σ_{max} кг/мм²	σ_{max} кг/мм²	Время до разрушения часы	Скорость коррозии мм/год
1	6,93	4,97	1,000	0,415	19,00	35	588	35,6	—30,0	22	Разрушен
2	6,92	4,97	1,000	0,430	18,70	35	588	36,6	—31,5	22	-
3	6,97	4,98	1,000	0,420	18,70	35	588	36,6	—31,5	22	-
4	7,15	4,97	1,000	0,420	18,70	35	588	36,6	—31,5	22	-
5	6,98	4,99	1,000	0,415	19,00	35	588	36,6	—31,5	40	-
6	7,94	4,98	1,000	0,415	18,00	30	490	34,4	—31,5	40	-
7	7,01	4,95	1,000	0,415	17,00	300	1500	37,4	—31,5	—	Не разрушен
8	6,91	4,97	1,000	0,415	19,00	300	1500	37,4	—31,5	—	-
9	7,01	4,97	1,000	0,415	19,00	120	1000	36,6	—31,5	55	Разрушен
							700	36,6	—31,5	55	-

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

приспособления и сжатым пружин в образцах создавались осевые усилия от 300 до 720 кг.

Через определенный период после начала испытания наступало разрушение напряженных образцов. Металлографическое исследование обнаружило, что разрушения носило интеркристаллитный характер.

Исходные данные и результаты исследований представлены в табл. 2.

Экспериментальные данные табл. 2 нанесены на график (рис. 6), по оси ординат отложены номинальные напряжения в кг/мм², по оси абсцисс — время до разрушения в часах.

При возрастании номинальных напряжений в образцах из надрезанных из Ст. 4 уменьшается время, необходимое для наступления их разрушения.

При напряжениях ниже предела текучести стали (образцы 6 и 7) не было получено разрушения образцов при испытании продолжительностью в 15 суток.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Бреннер. Z. für Metallkunde, 30, 23 (1938).
2. В. О. Крелле и А. Н. Вулинович. Информационный сборник ВИАМ (1939).
3. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР (1945).
4. С. Е. Пазов. Заводская лаборатория, XIII, 10 (1947).
5. А. Н. Г. Пахунов и П. А. Акимов. Заводская лаборатория, XIII, 5 (1947).
6. С. В. Серенсен, Татальбаум, Григорович. Динамическая прочность в машиностроении, стр. 251 (1949).

А. В. ОХЛОБЫСТИН

ИСПЫТАНИЕ НА УСТАЛОСТЬ ОБРАЗЦОВ ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ОТ ИЗГИБА ПРИ ВРАЩЕНИИ

Как известно, при переменных нагрузках для разных материалов коэффициент концентрации напряжений α_σ при изменении сечений изменяется различно, причем у сталей с большим временным сопротивлением α_σ имеет большие значения.

Углеродистая сталь марки 5 по ГОСТ 380-41 является наиболее употребительным материалом для валов.

В валах при переходе от одного диаметра к другому делаются галтели. В настоящей работе рассматривается влияние радиуса ρ галтели на величину коэффициента концентрации напряжений.

Большое значение имеет также разница диаметров $D-d$, между которыми находится галтель (D — больший и d — меньший диаметры).

Известно, что при уменьшении отношения $\frac{\rho}{d}$ и $\frac{d}{D}$, α_σ увеличивается.

В наших опытах отношение $\frac{\rho}{d}$ у образцов было принято таким же, как у целых валов.

По ОСТ/ВАС 7939 при посадке шарикоподшипников на вал отношение $\frac{\rho}{d}$ может меняться от 0,01 до 0,04. По чертежам завода отношение $\frac{\rho}{d}$ валов изменяется в пределах 0,03—0,05. Меньшие величины $\frac{\rho}{d}$ около подшипников могут быть оправданы меньшими напряжениями у опор.

Из предыдущих работ известно, что при увеличении отношения $\frac{\rho}{d}$ более чем 0,4—0,5 коэффициент α_σ не изменяется и имеет значение немного больше единицы. Принятые нами значения $\frac{\rho}{d}$ даны в табл. 1.

Мы включили также значения $\frac{\rho}{d}=0{,}5$, употребляющиеся в ряде проведенных ранее работ, и $\frac{\rho}{d}=1$, применяемое в нормальных образцах.

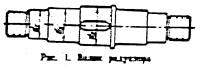


Рис. 1. Вал редуктора

Коэффициент α_σ зависит также от отношения $\frac{d}{D}$, уменьшаясь при его увеличении.

Ступени диаметров при конструировании валов выбираются по ОСТ/ВАС 6270, причем берутся или ступени соседние по ряду диаметров или через один для диаметра. Рассмотрение чертежей валов показало, что отношения $\frac{d_1}{d_2}$, $\frac{d_2}{d_3}$ и т. д. изменяются в пределах 0,85—0,95 (рис. 1).

Так как коэффициент α_σ растет при уменьшении отношения $\frac{d}{D}$, то лучше принять несколько меньшую величину, а именно $\frac{d}{D}=0{,}8$. При $D=20$ мм, $d=16$ мм радиусы галтелей будут следующие:

$\frac{\rho}{d}$	0,0125	0,03125	0,0625	0,125	0,25	0,5	1
ρ, мм	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0

Образцы были изготовлены из прутков диаметром 24 мм. Химический состав стали следующий: 0,36% C; 0,78% Mn; 0,26% Si; 0,045% P; 0,019% S; 0,08% Cr.

Перед изготовлением образцов материалы были подвергнуты нормализации. Механические испытания, проведенные на прессе Гагарина, дали результаты, приведенные в табл. 1.

Конструкция образцов для испытания на усталость показана на рис. 2. Испытания проводились на базе 5 000 000 циклов на машине Велера. Кривые усталости вычерчены на рис. 3. Зависимость предела усталости от радиуса галтели ρ показана на рис. 4.

Из рис. 3 и 4 следует, что пределы усталости возрастают при увеличении радиуса ρ до значения отношения $\frac{\rho}{d}=0{,}5$. Следовательно, во всех местах переходов с одного диаметра на другой ρ следует делать возможно большим.

На рис. 3 предел усталости образцов с $\rho=8$ мм равен $\sigma_{-1}=31{,}2$ кг/мм², а предел усталости образцов с $\rho=16$ мм равен $\sigma_{-1}=28{,}7$ кг/мм². Это объясняется

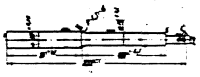


Рис. 2. Эскиз образца

менее тщательной обработкой поверхности галтелей у образцов с $\rho=16$ мм, чем у образцов с $\rho=8$ мм, что было обнаружено при рассмотрении поверхности галтелей через увеличительное стекло. Учитывая, что для ст. 5 при $\sigma_b=53$—65 кг/мм² и $\delta_5=24\%$, предел усталости при изгибе равен $\sigma_{-1}=31$ кг/мм², при проведении кривой на рис. 4 мы не учли значения $\sigma_{-1}=28{,}7$ кг/мм², полученного для образцов с $\rho=16$ мм.

По величине предела усталости и номинальному пределу усталости $\sigma_{-1\text{ном}}$, полученному при испытании образцов с различными радиусами

Таблица 1

Результаты испытаний, произведенных на машине Гагарина (в кг/мм²)

[illegible]	[illegible]	[illegible]
60	33,8	27,6
59,7	33,2	28,6
57,2	31,8	29,2

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Зависимость α_σ от $\frac{r}{d}$ *Таблица 2*

$\frac{r}{d}$	0,0125	0,03125	0,0625	0,125	0,25	0,5
r мм	0,2	0,5	1,0	2,0	4	8
σ_{-1} кг/мм²	13,1	16	17,6	20,4	22,5	21,2
α_σ	2,66	1,94	1,78	1,21	1,11	1

галтелей, найдем следующие величины коэффициента α_σ для различных отношений $\frac{r}{d}$ (табл. 2).

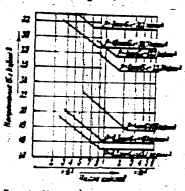


Рис. 3. Номинальные пределы усталости ст. 3 на образцах с различными радиусами галтелей

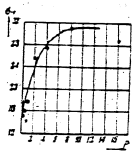


Рис. 4. Изменение номинального предела усталости в зависимости от радиуса закругления галтели r

В таблице условно принято, что при $\frac{r}{d} = 0{,}5$, $\alpha_\sigma = 1$, так как при этом достигается максимальное значение σ_{-1}. По этим данным на рис. 5 нанесена кривая, дающая зависимость α_σ от $\frac{r}{d}$. На этом же рисунке нанесены изменения α_σ, согласно данным Лера для стали

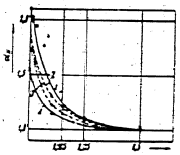


Рис. 5. Изменение коэффициента формы α_σ в зависимости от величины отношения $\frac{r}{d}$

1 — изменение α_σ согласно данным опытов для $\frac{d}{D} = 0{,}8$; 2 — изменение α_σ по данным Лера для $\frac{d}{D} = 0{,}8$; 3 — аппроксимирующая экспоненциальная кривая изменения α_σ для $\frac{d}{D} = 0{,}9$; 4 — изменение по α_σ по данным Лера для $\frac{d}{D} = 0{,}9$

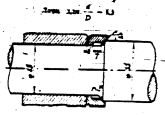


Рис. 6. Дистанционное кольцо

с $\sigma_B = 60$ кг/мм² при отношениях диаметров образцов $\frac{d}{D} = 0{,}8$ и 0,9, а также ориентировочная кривая изменения α_σ для $\frac{d}{D} = 0{,}9$.

построения на основании данных жизни опытов и литературных данных. Следует отметить, что имеющиеся литературные данные о значениях α_σ меньше полученных в настоящей работе на 0,02—0,2 кг/см².

Увеличение значений α_σ по сравнению с помещенными в ряде современных литературных источников имеет большое значение при конструировании и должно быть соответственно учитываемо.

Одной из возможных причин более высоких значений α_σ, полученных нами, можно считать отделку поверхности образцов наждачной бумагой из товарных сталей. С таким же образом, как производится отделка валов механизмов общего машиностроения.

Целесообразно не делать закруглений галтелей менее $\frac{r}{d} = 0{,}125$, так как при малых радиусах β и α_σ стремительно растет.

В табл. 3 указаны величины r, удовлетворяющие размеру $\frac{r}{d} = 0{,}125$ для различных диаметров валов, применяемых для судовых механизмов.

Таблица 3

Диаметр	Рекомендуемые радиусы
25—50	4—6
55—75	7—9
80—120	10—13
125—160	14—20

Такие радиусы, вообще говоря, больше применяемых и в ряде случаев могут несколько увеличить габариты механизмов. Увеличение длины вала из-за применения больших радиусов галтелей всегда можно предотвратить соответствующим снятием фасок у ступиц шестерен, увеличением радиусов у малышей подшипников скольжения трения и т. д.

При шариковых подшипниках имеются стандартные радиусы закруглений, для которых $\frac{D-d}{2} = 7{,}5$ мм. Рассмотрим соответствующие радиусы галтелей на валах, целесообразно применять дистанционные кольца (рис. 6). У концевых конфигураций малых величин изгибающих моментов, можно допустить повышенные α_σ, если известно, как не испытывают большие напряжения кручения.

Для выяснения, какие величины $\frac{r}{d}$ и $\frac{d}{D}$ применяются различными конструкторскими бюро, был просмотрен ряд чертежей валов. Выяснилось, что эти значения почти не отличаются от тех, которые получены основанием для выбора формы образцов, в что соответствующие значения $\alpha_\sigma = 1{,}4 - 1{,}6$ достигают $\alpha_\sigma = 2$.

Хотя отношение $\frac{d}{D}$ у рассмотренных валов всегда оказалось больше 0,8, что несколько снижает α_σ, все же величины $\alpha_\sigma = 1{,}5 - 1{,}6$ и тем более $\alpha_\sigma = 2$ следует признать чрезмерно большими.

При конструировании больших валов на это следует обратить самое серьезное внимание, так как, увеличивая r, можно уменьшить диаметры валов и тем самым снизить вес и габариты проектируемых механизмов.

Выводы

1. Проведенное исследование показало, что при малых радиусах галтелей коэффициент концентрации напряжений при изгибе α_σ возрастает до 2.

2. Для уменьшения влияния коэффициента α_σ целесообразно не делать радиус закругления менее 0,125 d вала, что соответствует $\alpha_\sigma = 1{,}20 - 1{,}30$. При дальнейшем уменьшении r, α_σ очень быстро увеличивается. Галтели в непосредственной близости к подшипникам можно выполнять и с меньшими величинами r.

3. Следует требовать от металлообрабатывающих цехов высокой чистоты поверхности при выполнении галтелей.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

ОБМЕН ОПЫТОМ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

В. О. ГАРЕН-ТОРН

РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ (ЗАВОДСКИЕ) ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Повседневная практика показывает, что в подавляющем большинстве случаев металлические сплавы по своей структуре, соотношению структурных составляющих, числу фаз и т. п. далеко не отвечают той картине, которая оказывается исходя из существующих диаграмм состояний.

Известны многочисленные случаи, когда профильный по химическому составу и температурным условиям сплав в производственных условиях оказывается многофазным или у сплава, двигающего подшипники сложной термической обработке, не удается получить сколько-нибудь значительного упрочнения в результате отжига и последующего старения.

Так, некоторые из то, что прежняя концентрация твердого раствора для бронзовой фрезы может примерно при 14% олова, потребная может, что уже при содержании олова выше 7% наличие металлов обязательно. Если сплав алюминия с 4% магния двигающего является двухфазным при комнатной температуре в подвергающейся термической обработке, то в производственной обстановке в 7% магния не переходит его в двухфазную область и структурно он остается полностью сложенным из α-зерен.

Медноцинковые сплавы латуни, оказываются в заводских условиях однофазными при содержании меди около 63%, а не 61%, как это следует из диаграммы Бауера и Гаргена (1927 г.).

В то же время заводское измерение устранение диаграмм состояний в большинстве случаев больше отмечает наблюдаемых в заводских условиях явлений, чем меньше, значительно более точные. Так, для промышленных медноцинковых сплавов старая диаграмма Шефера (1904 г.), оказалась значительно более верной, чем диаграмма Бауера и Гаргена (1927 г.).

Причины указанных расхождений между данными новейших диаграмм и действительностью и в то же время большое соответствие данных, устаревших диаграмм той же действительности достаточно ясны[1]. При построении новейших диаграмм исходили из металлов химически чистых и приняли систему в каждом отдельном случае сами по в каждому равновесию, то обычно приходили к тому, Авторы до более ранних исследований не рассматривали неравновесные системы на стыке в недостаточно приближали металлических систем в своих выводах к состояниям равновесия. А между тем дело именно в том, что сплавы, с одной стороны, технической чистоты, часто весьма отдаленной, а с другой, над причин, прежде всего технико-экономического порядка, исключают возможность приведения металлов к равновесному состоянию. В результате в заводской практике мы сталкиваем со явлениями, отклоняющимися к значительно более сложным системам, чем изображенные диаграммы и с той или иной степенью вероятности, причем довольно обосновано для каждой стадии технологического процесса. Все это приводит к тому, что металлы более отвечают устройствам диаграммам, чем новейшим.

Отсюда напрашивается мысль о составлении диаграмм с жидкой серии новых стандартов неравновесности, которая могла бы более отвечала бы состоянию сплавов в производственных, заводских условиях.

Такая мысль была высказана в кратком предложении к дилетантскому докладу проблеме Бауера и Гаргена «Металлическими сплавами» (Хемниц, 1934). Сложно мысль эта не была реализована до настоящего времени, или не сделать отдельных попыток сделать ученых авторов — Л. Н. Сергеева. Его принадлежит построение производственно наиболее интересного участка диаграммы алюминий — магний: заводской кривой растворимости в твердом состоянии магния в алюминии[2] и в сопоставлении ее с равновесной и диаграммы плавления для системы магний — алюминий — кремний.

Диаграммы, построенные Л. Н. Сергеевым, приводятся на рис. 1, 2 и 3.

Как видно из этих диаграмм, линии в отдельных концентрациях твердых растворов при более в тех же температурах для равновесного и неравновесного состояний сплавов достигает в обоих случаях весьма значительных величин.

Сопоставление данных диаграммы показывает, наиболее ясно выраженной, как теоретическую, действительность и равновесной, показывает, что для исследования

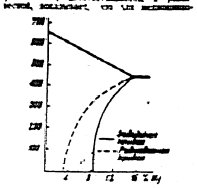


Рис. 1. Диаграмма растворимости магния в алюминии (Л. Н. Сергеев и Б. Н. Рогозин)

фаз сплавов является в предельной концентрации в твердом растворе (при комнатной температуре) можно сделать вывод — 7%, тогда как для алюминиево-кремниевых сплавов она достигает примерно 12%.

Таким образом не могут не отражаться существенным образом на поведении сплавов в процессе обработки и на их конечных свойствах. Конечно, чем больше сложность каждой диаграммы изменяется

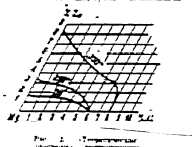


Рис. 2. Диаграмма растворимости магния в алюминии в зависимости от Л. Н. Сергеева

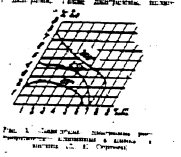


Рис. 3. Диаграмма плавления магний — алюминий в алюминиевом углу по Л. Н. Сергееву

сплава, тем меньшей в значительно достигает реальная разница, что в жизни из соответствия данных, относящихся к медно-цинковым и алюминиево-кремниевым сплавам.

Центральная работа Л. Н. Сергеева весьма важна для правильного понимания особенностей технологического поведения изучаемых им сплавов и позволяет достигнуть пути для выбора наиболее удачных состояний сплавов и разработки наиболее эффективных условий их обработки.

Сплав может собой целую серию постоянных неравновесной (заводской) диаграммы состояния, причем всего приходится отмечаться с определенным неравновесной стороны неравновесность. Выбор этой одной из тех сплавов. В самом деле, приходится термической обработке на заводах, на соответствующей производственной организованности, а также условия-экономического порядка, стремится обычно уложить предельно в одну смену, если нужно, достигнуть и это время результаты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к свойствам материала. Только специфические особенности отдельных групп сплавов настоящим заводским или иначе. Однако в этих случаях стремление к минимальной затрате времени остается в силе. Поскольку все заводы руководствуются одним и тем же мотивом, то в существенной разницы в технологии различных заводов не наблюдается. Именно эти общие обстоятельства определяют производительностью нагрева в термической обработки и обычно для различных заводов технологическим процессом в определяются по стороны неравновесности, которую надлежит принять за основу при построении заводских диаграмм состояния.

Вопрос создания заводских диаграмм состояния дает бы для каждого растущего промышленного сплава комбинат огромный практический интерес. Поэтому идеей из вышеуказанных мысл заводских диаграмм состояния должно иметься возможность заводских (неравновесных) диаграмм. Такие диаграммы, позволяют

[1] А. А. Бочвар. Металловедение. 1-е издание, 1934 г.

[2] Металлург, 1 (1937).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Н. А. КОРШУНОВ и Л. Н. САЗАНОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ТОРФЯНОЙ ЗОЛЕ

(Горьковский государственный университет)

Торфяная зола некоторых месторождений содержит сравнительно небольшие количества меди, никеля, цинка, кобальта, марганца и других металлов.

Большое количество железа в золах содержание перечисленных металлов создают значительные трудности для быстрого количественного анализа золы обычными химическими методами.

Условия, при которых медь определяется полярографически, описаны рядом авторов [1—4]. Наиболее употребительным фоном для восстановления иона меди на ртутном капельном катоде являются аммиачные растворы, содержащие аммиак.

Применение такого фона целесообразно, так как кислый состав и концентрация соединений железа аммиаком. Работа велась на визуальном полярографе [5]. Мы пользовались ртутным капельным электродом обычной конструкции с характеристикой капилляра $m = 1.53$ мг/сек и $t = 2.80$ сек.

Ход анализа:

10—15 г торфа осторожно сплавляют во кипящем тигле в тигельной печи при хорошем доступе воздуха.

Охлажденную навеску золы кипятят с 5 мл азотной кислоты (1 : 1). Содержимое тигля сливают в мерную колбу емкостью 50 мл и нейтрализуют концентрированным аммиаком, прибавляя его избыток до полного осаждения железа. При этом потери меди с осадком гидроокиси железа не происходят.

После охлаждения до комнатной температуры доводят объем раствора до метки 1-н. раствором аммиака. 5 мл прозрачного раствора над осадком берешают в электролизер для полярографирования, пропускают водород и полярографируют. Затем добавляют 0,1 мл 0,01-н. стандартного раствора меди, пропускают 5—10 мин. водород и вновь полярографируют.

На основании полученных полярограмм производят начальное содержание меди в торфяной золе, внимание также принимают предварительно построенной градуировочной прямой. В случае необходимости на полярографические прямые наносятся несколько капель небольшое количество (0,3—0,5 мл) 10%-ной аммиачной доли 1-н.

Результаты анализов золы уравнивают на достаточно хорошем совпадении между результатами, полученными при применении полярографической и фотоколориметрической методик (см. таблицу).

Результаты определения меди полярографическим и фотоколориметрическим методами

Определено мкг. %		Отклонение результата, %
полярографическим	фотоколориметрическим	
0,024	0,022	— 8,1
0,008	0,007	—14,3
0,073	0,074	+ 1,4
0,061	0,067	+ 4,6
0,098	0,104	+ 6,2

Удовлетворительное совпадение результатов полярографического определений мы наблюдали и в тех случаях, когда медь была предварительно выделена в аналитической обработке торфа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Усатенко и Ю. Лешнер. Заводская лаборатория, V, 8 (1947).
2. К. Варфоломеев. Заводская лаборатория, VI, 1 (1947).
3. С. Пенгуль, Ф. Арнольд, Э. Тадл, Х. Дуванчиан. Заводская лаборатория, XII, 1 (1948).
4. Д. Трумплер. Заводская лаборатория, XII, 11—12 (1948).
5. А. Н. Коршунов, Л. Сазанова и М. Шуваева. Заводская лаборатория, XIII, 3 (1947).
6. А. Н. Коршунов, Л. Сазанова и Р. Пронина. Заводская лаборатория, XIII, 3 (1947).
7. Н. Коршунов и А. Ратушная. Заводская лаборатория, XII, 3 (1948).

А. Б. ДРАБОВСКИЙ

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ *

Подробно тому, как это описано при титровании минеральных кислот [1], аналогично титрованию кислот и в некоторых пищевых продуктах.

В качестве растворов сравнения можно брать растворы либо соли той же кислоты, либо аналога натрия, что несколько упрощает анализ, так как следовательно, внешнего прибора обусловливается, как правило, не одной какой-либо кислотой, а чаем всего кислотности. Титрование предварительно сырых или изучения экстракта, красителя виноградного сока и др. позволяет использовать перекиси водорода. При электрометрическом титровании все это не влияет к потому определение кислотности может быть выполнено непосредственно в водной вытяжке.

Пищевой продукт разбавляют водой в

Сравнительные результаты определения кислотности пищевых продуктов

Продукт	Количество [illegible]	Результаты анализа, мл		
		по ОСТ	электрометрическим	
			минеральной	[illegible]
Томатный сок 20 г	18	22,8	22,8	22,4
Томат-паста 10 г	22	19,4	14,7	19,5
Клубника 10 г	2	1,8	1,1	1,1
Виноградный сок свежий 20 мл	6	16,9	16,2	16,4
Виноградный сок консервированный 20 мл	3	12,75	12,3	12,3
Виноградный сок консервированный 20 мл	3	14,5	15,9	15,9

ет свеклы, причем обычно преобладает яблочная кислота.

При обычных способах определения

* Работа проведена в Горьковском гидрометеорологическом институте руководителя проф. [illegible].

1. См. статью А. Б. Драбовского — Электрометрическое определение кислотности минеральных вод. Заводская лаборатория, XIV, 1 (1948).

среду для титрования с применением 0,1-н. раствора щелочи натрия в качестве раствора сравнения.

Сравнение выделения томат-пасты и сока не отражается на результате определения кислотности.

Дистиллат (объемом двухсотмл) настоящий, как это является при подготовке вытяжек для титрования, в данном случае отсутствует.

П. П. ПЕТРОСЯН и С. З. ШОТ-ШАЛЕУЦКИЙ

ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА В МАРТЕНСИТНОЙ ИНТЕРВАЛЕ

(Тбилисский паровозо-вагоноремонтный завод им. М. Ф. Стасова)

В последние годы выплавка широком применении обработки быстрорежущих сталей при температурах ниже нуля с целью получения максимальной твердости и стойкости режущего инструмента.

Известно, что в некоторых сталях после нагревания при комнатной температуре полностью имеет место так же температурный гистерезис, и остаточный аустенит частично превращается в мартенсит не сразу, а лишь после охлаждения до некоторой температуры ниже нуля.

Для изучения явления стабильности в зависимости от температуры в интервале $M_1 - M_2$ в клеевых этих фактором на скорость дальнейшего превращения, в тесных для определения критической точки M_2 нами применялся прибор, конструкционный в изобретений лаборатории.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Описание прибора

Схема прибора дана на рис. 1. Прибор состоит из двух одинаковых катушек K_1 и K_2, первичные обмотки которых I_1 и I_2

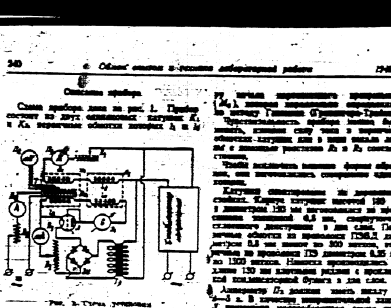


Рис. 1. Схема установки

включены последовательно в цепь переменного тока через реостат R_1 и амперметр D_1.

Вторичные обмотки I_3 и I_4 катушек последовательно подключены к чувствительному гальванометру D_2 через катодный диодный $Д$.

Концы вторичных обмоток соединены таким образом, чтобы индуцированные в них токи были противоположного направления и при отсутствии в катушках ферромагнитных масс гальванометр не давал никаких отклонений.

Катодная лампа $Д$ служащая для выпрямления подаваемого из гальванометра D_2 напряжения, получает питание для накала от аккумулятора AK, включенного через трансформатор $Тр$ в сеть переменного тока (аккумулятор выступает в роли хранителя батарей аккумуляторов). Ток накала регулируется реостатом R_2.

При внесении в одну из катушек ферромагнитного образца величина тока, индуцируемого во вторичной обмотке этой катушки, изменяется и разность токов, индуцируемых во вторичных обмотках катушек K_1 и K_2 вызывает отклонение стрелки гальванометра.

Так как в работе изучались превращения мартенсита в широком интервале температур, а именно от +250 до —78°, прибор сделан приспособленным, позволяющим производить исследования как при непрерывном охлаждении, так и при выдержках в условиях интервала температур.

При изучении превращений при весьма низких скоростях охлаждения или при продолжительных выдержках применялись жидкости; во всех остальных опытах образец помещался в специальный массивный калиндр, вместе с которым и охлаждался.

Чувствительность прибора позволяет чрезвычайно точно определять температуру начала мартенситного превращения по методу Гриньяра (Гриньяр-Трибаль).

Чувствительность прибора можно было увеличить, если уменьшить диаметр обмоток катушек, или в виде исключения вынести обмотки I_3 и I_4 наружу.

Чтобы исключить влияние формы образца, нужно использовать сооружение одинаковых.

Катушки изготовлены из лентоты из стали. Каждая катушка высотой 100 мм и диаметром 120 мм изготовлена из нержавеющей толщиной 0,8 мм, сгибается в соединение с диаметром в два слоя. Первичные обмотки из провода ПЭВ-1 диаметром 0,8 мм имеют по 800 витков, вторичные из провода ПЭ диаметром 0,35 мм по 1500 витков. Изменяя проницаемость на длине 130 мм изменяя радиус с проходной комбинированной бумаги в два слоя.

Диаметр D_1 должен иметь шкалу на 4—5 а. В качестве переменного сопротивления R_1 применяется шлейфовый реостат типа УЭ-24, а которой имеется сетка амперметр. Гальванометр D_2 имеет шкалу на 17 мм и внутреннее сопротивление около 200 ом, гальванометр D_2 — шкалу на 120 мм. Кроме прочего амперметр AK типа СТЭ-1 радиоламповского завода им. Клинского с максимальной измеряемыми напряжениями 13,5 в J_{max}=0,5 а.

Весь прибор смонтирован на специальном столе.

Для исключения влияния изменений напряжения в сети прибор подключен к сети через феррорезонансный стабилизатор напряжения фирмы Сайф, который позволяет иметь на выходе напряжение 220 ± 2 в при изменениях напряжения в сети от 135 до 225 в.

Масляная ванна состоит из двух цилиндров, из которых собственно ванной является внутренний цилиндр, в который вставлена трубка изготовленная из медной трубы диаметром 60 мм и высотой 130 мм с прикрепленным снизу к высокому фланцу, с помощью которого она крепится на верхней кромке одной из катушек. В центре дна имеется отверстие диаметром 7 мм, через которое пропущен в нижнюю постоянно центрирующей трубки, служащей для помещения образца.

Центрирующая латунная трубка имеет внутренний диаметр на 1—1,5 мм больше чем образец. В средней части, на расстоянии 20 мм от торцов она перфорирована для циркуляции масла. Внутри трубки вставлена цилиндрик, диаметр которого на 1 мм меньше диаметра трубки. Этот цилиндрик обеспечивает расположение образца в центре обмотки катушки по высоте и одновременно служит для вытаскивания образца.

Против стержня образца, в центрирующей трубке высверлено отверстие для гнезда для термопары.

Цилиндрическая часть ванны обеспечивает неограниченное количество для опыт. В нее вмонтирована нагревательная спираль из нихромовой проволоки диаметром 0,4 мм и длиной 8 м. Нижняя часть ванны сделана так, чтобы исключить влияние нагревания нижнего конца. Между ванной помещен стержень (поплавок) с резьбой.

Экспериментальная часть

Прибор сделан для изучения стали, которая в несколько марок из инструментальной стали (табл. 1). При этом использовались плавки нержавеющего

Таблица 1

Марка стали	Температура закалки, °С	$M_н$ °С
У12	1800	130
Х12	1850	172
ХГ	1720	140
18Г	1520	153
ЭХ	1080	170
СХ	1110	160

фосфо-ванадия при исследовании охлаждения и свойства происходящих при изотермических выдержках в мартенситном интервале.

В опытах по изучению влияния фосфо-ванадия изучается в мартенситном интервале образцы диаметром 2—10 мм длиной 75 мм нагревались в печи сопротивления (графитовой) до заданной температуры в после 30-мин. выдержки закалялись в масляной ванне с температурой на 70° выше мартенситной точки $M_н$. После 5-мин. выдержки образцы переносились в жидкость (ванну помещали для каждого-индивидуальный, которому соответствует нагревальная спираль до температуры заданной ванны.

Малый цилиндр сначала погружался в общем приборе вместе с трубчатой вставкой, которая подвешивалась снизу с таким расчетом, чтобы постоянно жидкость в трубчатой части.

После нагрева образца до заданной температуры печь удалялась и регулирование

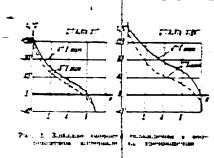


Рис. 2. Кривые изменения скорости охлаждения в зависимости от температуры

скорости охлаждения достигнуть нужных скоростей в 1°/сек и 0,5 °/сек для этой температуры. Затем опыт был возможен.

кость изменять скорость охлаждения в пределах 2—6° в минуту.

После того как образец охладился до комнатной температуры, постоянно вытаскивался в сосуд с водой в дальнейшем охлаждение осуществлялось добавлением стакана льда через ванну. Кривые изучения времени изменения температуры до достижения комнатной температуры были отданы.

Таким образом прибор использовался как в плане мартенситного превращения в интервалах образования мартенсита в зависимости от скорости охлаждения.

Для осуществления выдержек при различных температурах в процессе охлаждения образца, после того как его температура достигла заданной выдержки, вставлялся из медного цилиндра в комнатной в термостат с той же температурой.

После окончательной выдержки образец вынимался в прибора, измеряющий температуру его в образцы, а в нем кипящая процесс при дальнейшем охлаждении.

Для всех плавок 11-ти марок стали были определены на приборе критические точки (табл. 1) и построены кривые мартенситного превращения при различных скоростях охлаждения и выдержек.

На рис. 2 даны такие кривые для марок стали У12 и ХГ.

Как видно, скорость обнаружения начинает на кривых; противоположно, причем с уменьшением скорости охлаждения скорость обнаружения мартенсита (начало мартенситной фазы) также уменьшается.

На рис. 3 показано влияние температуры выдержки на температуру при одном и том

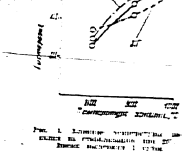


Рис. 3. Кривые температуры начала на стабилизации при 20° Линия выдержки 1 часа

же времени выдержки. Как видно из кривых, чем выше температура выдержки тем больше частичка.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Влияние выдержки при различных температурах на стабилизацию переохлажденного аустенита, т. е. на величину гистерезиса или задержку превращения при

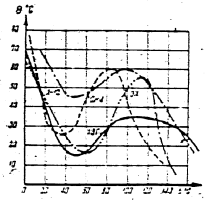


Рис. 1. Влияние температуры изотермической выдержки на стабилизацию

последующем охлаждении после изотермической выдержки, показано на рис. 4.

Кривые на рис. 4 показывают, что с возрастанием температуры выдержки выше M_s гистерезис растет до некоторого максимума, а затем уменьшается. С дальнейшим понижением температуры выдержки гистерезис несколько увеличивается в тех больше, чем ниже изотермическая остановка.

Влияние выдержки при температуре несколько выше M_s на стабилизацию аустенита изучалось на стали ХВГ и ХГ и показано в табл. 2.

Превращение после выдержки в течение 1 часа при температуре на 30° выше M_s имеет следствием повышение температуры превращения регистрируемого магнитометром.

Гистерезис для стали ХВГ — 30° и для ХГ — 21°.

Влияние продолжительности изотермической выдержки выше M_s (при комнатной температуре) изучалось на стали марки Х12.

После закалки в шести образцах замерялось в магнитометре и измерялось количество магнитной фазы. После выдержки при комнатной температуре в течение 1, 30 и 60 мин. образцы охлаждались до —30° и вновь делался замер.

Образец после 60-мин. выдержки не дал приращения магнитной фазы, т. е. при

Таблица 2

Вид охлаждения	M_s, °C ХВГ	M_s, °C ХГ
При непрерывном охлаждении	153	140
После изотермической выдержки при $M_s + 30°$ 1 час	127	119

выдержке температуры на 30° превращения аустенита в мартенсит сна не дает.

Выдержка 30 и 1 мин. дала соответственно приращение 0,25 и 1,2 (в произвольных единицах).

Таким образом продолжительность выдержки выше мартенситной точки сильно влияет на стабилизацию, но величина гистерезиса не пропорциональна времени изотермической выдержки.

Н. А. БОРОНОЗА и Ф. П. БОНДАРОВСКИЙ

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОГО ЧУГУНА ТЕРМОПАРАМИ ПОГРУЖЕНИЯ

(Институт черных металлургии Академии Наук УССР)

Исследовательским было испытано много комбинаций термоэлементов для изготовления термопар. Кроме широко известных платиноплатинородиевых термопар, испытывались также пары, как графит-вольфрам, вольфрам-молибден, графит-карбид кремния, графит-карбид бора, углерод-карбид молибдена, углерод-карбид вольфрама. Первые четыре группы применены в промышленности. Термоэлектродвижущие силы этих термопар показаны в таблице.

Эти термопары обладают рядом достоинств, но в то же время имеют некоторые существенные недостатки.

Вольфрам-молибденовые термопары у нас в СССР исследовались Кремо[1]. Материалы электродов имеют высокие точки плавления (вольфрам 3400° и молибден 2620°), но малую термоэлектродвижущую силу. Различные куски проволоки имеют неодинаковую величину электродвижущей силы, а даже одна и та же проволока в различных частях дает несколько отличные показания в д. с., что затрудняет калибровать каждый отрезок. Во изменение рекристаллизации проволока во время измерения

[1] В. С. [illegible] Сталь, [illegible]

Термопары	Термоэлектродвижущая сила, мв	Изменение э. д. с. при повышении на 100° по шкале°
Вольфрам-молибденовая	2,4	0,34
Вольфрам-графитовая	36,6	1,12
Графит-карбид-кремниевая	42,6	1,1
Платинородий-платиновая 10% Rh	17,25	1,56
Платинородий-платиновая 13% Rh	19,4	1,672

замером рекомендуется электроды предварительно термически обработать при температуре выше электродных. Для предохранения термопары от действия металла в жидком необходимо применять защитные трубки.

Графит-вольфрамовые термопары широко исследованы. Они применялись Безубловым, Воронцовым и другими[1].

Термопары графит-вольфрам пригодны для измерения температуры порядка 2000°, развивают значительную электродвижущую силу, что делает их высокочувствительной. Конструкция их сравнительно проста: графитовая труба вплотную цементирована с одним из термоэлектродов и защитой для вольфрама. Однако термопары имеют ряд недостатков. Необходимо применять для получения устойчивых показаний специально-чистые материалы. Термоэлектроды должны быть предварительно термически обработаны при температуре выше измеряемых. Термопара трубка требует встроенного обмотанного в небольшого обгорания при применении в электродуговой металлургии требует предварительной работы от растворения. Пленкообразование вольфрамовых электродов, так как ухудшает в получении встроенных результатов.

Графит-карбид-кремниевые термопары обладают необычайно высокой электродвижущей силой. Их конструкция ею имеет много общего с графит-вольфрамовой термопарой, но было доказано, что как в виде применяется двойной-кремниевый стержень, диаметром 1 мм вместо тонкой вольфрамовой проволоки. Длинный свой конечный конец-кремниевого стержня, вставленного внутри графитовой трубы, необходимо окружать водой. Это приводит к частому повышению влаги в термоэлектродах в процессе исследования показаний.

Платинородий-платиновые термопары (10 или 13% родия) являются в настоящем времени стандартной для измерения высоких температур в промышленности, в их другие методы измерения температуры сравнительно в применяются по платиновой термопаре.

Платиновая проволока термоэлектрически стандартизована и может применяться для измерения температуры до 1650—1700°.

Для платины свойственно загрязнение жидкости, с которыми она обращается сплав, а результаты чего повышается э. д. с. термопары. Необходимо также защищать платину от загрязнения сплавами, которые способствуют частым порчам.

Поэтому для широкого использования платинородий-платиновых термопар при измерении температуры жидкого металла необходимо предварительно изолировать платину от порчи при загрязнении термопарами в жидкой металлы.

Защитные материалы должны хорошо противостоять действию металла и шлака и в то же время обеспечивать минимальную инерционность.

Для защиты платины от действия металла и газов применяются главным образом алюминиевые сплавы. В связи с тем, что прочность в сплавах для защиты сплавы применяют графит, бетон, кварцевые и другие материалы.

Применение нескольких защитных материалов увеличивает толщину внешнего термопары, при этом из всех только один графит обладает достаточной термостойкостью.

Основным для платиноплатинородиевой термопары, применяемых для измерения температуры жидкого металла, является в быстром проведении замера в достаточности выдерживания термопары в контакте с жидким металлом. Длительность выдержки такой термопары в металлах не должна превышать 30—60 сек.

Такие термопары выдержат только тонкие стержневые выдержанные длиной 80—70 мм. Остальная часть термопары выдерживается трубкой, помещенной в дистанционный сварник.

Преимуществом такого облегченного типа термопары является незначительная тепловая инерция спая и, в связи с этим, повышенная инерционность, быстрота получения показания и кратковременность нахождения термопары в металле. Малые размеры спая, часть прибора обеспечивают минимальный отвод тепла и незначительное понижение температуры металла.

В связи с работами по получению высококачественных чугунов, проводимыми Институтом черной металлургии АН УССР, необходимо было точно измерять температуру высококачественного чугуна.

Измерения выполнены платиноплатинородиевой термопарой погружения (10% родия). Помимо большого числа последовательных измерений, требовалось также непрерывное длительное измерение температуры чугуна.

Измерения выполнены применением не различных пластинчатых задач. Некоторые

[1] [illegible] Графит-вольфрамовый пирометр [illegible]

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

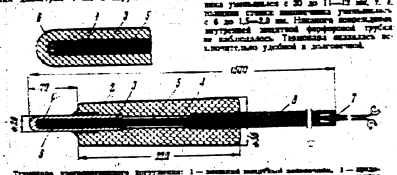
Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

из применявшихся предосторожностей, они выдерживали лишь от одного до трех погружений.

Поэтому был применен метод замены графитового слоя сборным графитовым наконечником.

Конструкция термопары показана на рисунке.

Платиновая и платинородиевая проволоки изолировались одна от другой фарфоровой соломкой. На горячий спай надевалась тонкая фарфоровая трубка с внутренним диаметром 4 мм и наружным 6 мм, по толстому диаметром 75 мм. Таким образ. это дно было 5 мм.



Термопара контактного погружения: 1 — основной наружный наконечник, 2 — предохранительный блок, 3 — трубки наконечника графитовые, 4 — промежуточная трубка фарфоровая, 5 — фланцы, двухшпильковые — фетровые, 6 — алюминиевый-плотненный уплотнитель, 7 — металлические трубки (стержневидные), 8 — стальная трубка погружения

наконечника с одного конца изготовлен. Длина фарфорового наконечника ~ 130 мм.

Изоляция термопары осуществлялась при помощи металлической трубки, графитового слоя длиной 220 мм и диаметром 30 мм и графитового наконечника длиной 140 мм, внутренним диаметром 8 мм и наружным 30 мм. Наконечник надевался на глухую фарфоровую трубку с помещенным в ней горячим спаем. Между фарфоровой трубкой и графитовым наконечником был оставлен зазор в 1 мм, чтобы при смене наконечника не разрушались фарфоровые трубки. Спай хранился уверенно в двух фарфоровой трубке, которая в свою очередь утверждалась в двух графитового наконечника.

Глухая фарфоровая трубка соединялась с железной трубкой путем набивки асбестового шнура в соответствующее кольцевое пространство. Места выхода графитового наконечника и стальной трубки из графитового блока обмазывались огнеупорной замазкой (каста, состоящая из графитового порошка и жидкого, замешиваемого на жидком стекле).

Графитовый наконечник изготовлялся из разрезанного вдоль на 4 части графитового

Наадежность термопары значительно устойчивее показания получаются через 30—40 сек. после погружения горячего спая в металл.

В то же время, в отличие от термопар контактного погружения, предлагаемая нами термопара может без опасения держаться длительное время в жидком чугуне.

При проведении исследовательских работ Институтом черной металлургии термопары вводились непосредственно в металлы по 30—35 мин., причем спаи наконечника выдерживали при 30-минутных замеров температуры, не разрушаясь.

Термопара проверена в условиях измерения температуры жидкого чугуна.

Для измерения температуры жидкой стали необходимо заменить фарфоровую защитную трубку кварцевой, остальные графитовой наконечник. Между большого расстояния графита в стали по сравнению с чугуном, количество измерений, выполненных одним наконечником, будет меньшим и должно быть установлено опытным путем.

Применение графитовой защиты платинородий-платиновой термопары в кислотных условиях дает все основания рекомендовать такие термопары для широкого применения в мартеновских и доменных цехах.

[1] Способы измерения температуры жидкого металла при помощи погружения в [illegible] наконечником графита заслуживают внимания, так как в этом [illegible] рациональные данные. Ред.

Н. К. ТИХОМИРОВА

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ НА СТИЛОСКОПЕ

(Всесоюзный институт авиационных материалов)

Задачей настоящего исследования, предпринятого с целью использования метода стилоскопической работы по определению легких сплавов на стилоскопе в АГТ, применяемого уже [illegible] возможности использования

Li-Mg, изменяя от 2,5 до 10% в магниевых от 1,1 до 1,9%. В алюминиевых сплавах определялись цинк от 1,3 до 7%, алюминий от 1,3 до 12,5% в магнии от 0,1 до 0,7%.

В качестве источника возбуждения использовался [illegible]

Таблица 1

	Линии	Содержание элемента, %
	Алюминиевые сплавы	
		Магний
1 — Mg 3183,80	1 Нет	Нет
2 — Mg 3171,08	2 Cu	0,10—0,20
3 — Fe 3171,80	3 Mn	0,20—0,40
	4 Si	0,30—1,0
		Медь
1 — Cu 3183,94	1 Cu	0,1—0,3
2 — Fe 3183,30	2 Cu	0,3—1,5
3 — Fe 3180,68	3 Mn	1,0—1,5
4 — Fe 3183,68	4 Mn	
	5 Si	
	6 Si	0,5—1,5
	7 Si	
		Марганец
1 — Mn 4823,5	1 Cu	0,10—0,20
2 — Fe 4859,1	2 Cu	0,20—0,70
	3 Cu	0,70—1,0
		Кремний
1 — Si 3905,53	1 Mn	1—1
2 — Fe 3905,5	2 Mn	
3 — Fe 3905,4	3 Mn	6—1
	4 Mn	10,0—12,0
	Магниевые сплавы	
		Цинк
1 — Zn 4810,5	1 Cu	0,5—1,5
2 — Fe 4859,1	2 Mn	0,5—1,5
	3 Cu	1,0—2,0
	4 Si	>2,0
		Алюминий
1 — Al 3961,5	1 Cu	2,0—4,0
2 — Fe 3969,1	2 Cu	4,0—12,0

Примечание. Определение марганца в магниевых сплавах [illegible] в случае алюминиевых сплавов.

полуколичественного анализа легких сплавов.

Описывается методика позволяет определять в алюминиевых сплавах кремний в пределах от 1,1 до 1,9%, меди — от 0,2 до

использованы дуга переменного тока. Анализ является объективным стилоскопическим методом, с помощью специально подобранных линий.

Для проведения полуколичественного анализа использовались три все линии, которые рекомендовались, какие для быстрой

[1] Н. К. Тихомирова. Электронные лаборатории. [illegible] 1. [illegible]

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

рассортировка сплавов. Линяние граничных сутыет линии шлака.

Второй электрод дуги изготовляется из железа армко, спектрально чистого, прокованного на частоту. Электрод затачивается на полусферу.

При анализе алюминиевых сплавов, включая кремний, сила тока в дуге должна быть в интервале 8—4 а. Для магниевых сплавов 15—20 а; для определения цинка сила тока 10 а. Дуговой промежуток 1—2 мм. При проведении внутрилабораторного анализа легких сплавов высокопрочного свойства электрических условиях.

При серийных анализах рекомендуется работать вдвоем: одному за лаборатора необходимо следить за горением дуги, для только дуги изменяет звук, необходимо выключить ток, так как при длительном горении постоянный электрод раскаляется.

Соотношение интенсивностей линий определяется при спокойном горении дуги. В ка-

Таблица 2

Спектральный анализ	Химический анализ	Спектральный анализ	Химический анализ
	Алюминиевые сплавы		
	Определение магния, %		
0,10—0,50	0,12	0,5—1,5	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,5—1,5	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,5—1,5	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,5—1,5	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,5—1,5	1,80
	Определение меди, %		
0,5—0,3	0,[illegible]	1,5—3,5	2,[illegible]
0,5—0,3	0,[illegible]	1,5—3,5	2,[illegible]
0,5—1,5	0,[illegible]	1,5—3,5	2,[illegible]
0,5—1,5	0,[illegible]	1,5—3,5	2,[illegible]
0,5—1,5	0,[illegible]	1,5—3,5	2,[illegible]
0,5—1,5	0,[illegible]	1,5—3,5	2,[illegible]
	Определение марганца, %		
0,10—0,50	0,[illegible]	0,3—0,7	0,[illegible]
0,10—0,50	0,11	0,3—0,7	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,3—0,7	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,7—1,0	1,[illegible]
0,10—0,50	0,14	0,7—1,0	1,[illegible]
	Магниевые сплавы		
	Определение хрома, %		
0,2—0,3	0,2	0,5—2,0	0,[illegible]
0,2—0,3	0,[illegible]	0,5—2,0	1,[illegible]
0,2—0,3	0,[illegible]	0,5—2,0	1,[illegible]
0,2—0,3	0,[illegible]	0,5—2,0	1,[illegible]
0,2—0,3	0,[illegible]	0,5—2,0	1,[illegible]
0,3—2,0	0,[illegible]	0,5—2,0	1,[illegible]
	Определение цинка, %		
5,0—8,0	6,50	11,0—13,0	8,[illegible]
5,0—8,0	5,[illegible]	8,0—13,0	7,[illegible]
5,0—8,0	7,[illegible]	8,0—13,0	11,[illegible]
5,0—8,0	5,[illegible]	8,0—13,0	12,[illegible]
5,0—8,0	4,[illegible]	8,0—13,0	7,[illegible]
	Определение марганца, %		
0,10—0,50	0,14	0,3—0,7	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,3—0,7	0,[illegible]
0,10—0,50	0,[illegible]	0,3—0,7	0,[illegible]

в конце дуговой шлак определять спектральным анализом на время вспышки.

Последовательность проведения анализа легких сплавов такова: а) алюминиевых для магниевый электрод устанавливают в держатель сплава, в дуге происходит определение [illegible] тепловой силы после выключения тока. [illegible] влияние окисления электрода внутренность линий шлака быстро убывает. При анализе магниевых сплавов лучшего определяется в следующем порядке: Mn, Zn, Cu.

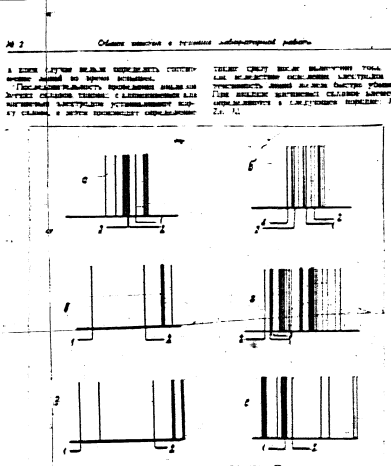


Рисунок линий для определения марганца (а), меди (б), цинка (в), кремния (г), алюминия (д).

количественного содержания элементов с использованием электрода.

При горении дуги обрывки алюминиевых сплавов сильно испаряются, поэтому необходимо производить сразу же после включения дуги.

В алюминиевых сплавах сначала определяют Mn, Cu, Mg. После определения в уголовном порядке определяется часть электрод дугою стекает для того, чтобы затем затачать электрод кремнием и определять кремний, меньшая сила тока.

При проведении анализа магниевых сплавов [illegible] необходимо [illegible]

Аналитические пары спектральных линий для анализа алюминиевых и магниевых сплавов в графитовом содержании элементов приведены в табл. 1 и 2 настоящей статьи. В приведенных примерах спектральных пределах [illegible], меди, марганца и алюминиевых сплавов в книге, магния в алюминиевых и магниевых сплавах.

Необходимо отметить, что для выполнения анализа алюминиевых и особенно магниевых сплавов нужны хорошие качества в основе, так как эти сплавы значительно [illegible] чем сплав.

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Л. В. ДРУШКА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА В СПЛАВЕ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

(Уральский алюминиевый завод)

Анализ сплавов на железо спектральным методом производится на многих заводах УРАЛ. Сравнительно давно, но для определения кремния предпочитают пользоваться химическим методом. Основным преимуществом у спектрально-аналитического количественного определения кремния в сплавах считались возможная воспроизводимость проб и содержание кремния 10—14%, т. к. каждая воспроизводимость результатов анализа.

Исследования шлифов наших изделий в производственных проб, происходящих в металлургической лаборатории нашего завода, показали полную однородность их состава образца и чрезвычайно малую структуру. Предполагаемый составляющий является вычитанием из твердого раствора алюминия с кремнием в виде тонкой сетки, размеры ячеек которой составляют от 0,01 до 0,02 мм. Твердый раствор алюминия с кремнием имеет вид очень мелких зерен. Даже в сплавах с содержанием кремния 13,70% зерна в основном кристаллы кремния, по размеру их не превышает 0,01—0,02 мм, в расстоянии между ними всего 0,1—0,2 мм.

Во всех сплавах строение металлов очень мелкое, при его разрывном виде при увеличении 500. Какого-либо различия в строении по продольному сечению обнаружено не было обнаружено.

Спектральное исследование проб получило полную их однородность в удовлетворительную воспроизводимость результатов анализа.

Для анализа были взяты образцы диаметром 3 мм. При отливке проб в изложницу столь малого диаметра получен очень быстро остывает, что способствует получению мелкой, однородной структуры материала.

Методика анализа разработана для спектрографа Q-24 Цейсса с генератором искры по Фойгнерту. При фотографировании спектрограмм применяется микрофотометр фирмы Цейсс с логарифмической шкалой.

Требования повышения большей точности анализа в нашем качестве фотографирования вобрали мы остановились на комбинированном методе трех эталонов с трехкратной съемкой эталонов и проб на каждой пластинке.

Для выбора оптимального режима возбуждения в съемке исследовались зависимость различных отношений спектральных линий $AS = \frac{Si}{Al}$ — $\frac{Si}{Fe}$ от различных параметров (емкости, самоиндукции, производительности конденсаторного) и т. д. и выбраны условия, при которых наблюдаются изменения условий возбуждения или съемки отмечают наименьшие изменения относительных отношений.

Наибольшая точность анализа получена при следующих условиях: схема простой искры, 4-х ступень трансформатора, емкость 3000 см, самоиндукция 15 витков медного проволоки с обмотки из изолированного медного провода с витком в 1 см. Искровой промежуток 3 мм, промежуточная диафрагма круглая, обжигание в течение 40 сек., экспозиция 60 сек. Электроды цилиндрические диаметром 3 мм с плоской головкой. Спектры получены спектрографом 0,03 мм. Эталоны и образцы сопоставлены на каждой пластинке трехкратно.

Таблица 1

Анализ кремния в сплавах

№ проб	Содержание кремния, %							
	химический анализ	спектральный анализ						
2-117	10,83	10,73	10,80	10,83	10,90	10,90	10,78	10,80
2-115	11,56	11,38	11,40	11,43	11,69	11,56	11,55	11,53
6-31	12,25	12,09	12,22	12,13	12,26	12,08	12,16	12,20
6-42	11,50	11,30	11,40	11,43	11,50	11,30	11,36	11,38
5-55	10,98	11,03	11,10	11,00	10,95	11,15	10,98	11,05
3-113	11,07	11,15	11,05	11,13	11,00	11,10	11,08	11,05
3-121	11,60	11,50	11,73	11,60	11,65	11,50	11,55	11,70
3-109	11,40	11,50	11,43	11,53	11,45	11,30	11,55	11,40
3-83	11,08	11,03	10,90	10,98	11,05	10,83	10,95	11,00
3-94	11,73	11,80	11,85	11,90	11,75	11,65	11,90	11,75

Таблица 2

Анализ железа в сплавах

№ проб	Содержание железа, %							
	химический анализ	спектральный анализ						
2-117	0,40	0,46	0,40	0,46	0,40	0,40	0,40	0,46
2-115	0,40	0,44	0,44	0,40	0,40	0,44	0,40	0,44
6-31	0,50	0,44	0,48	0,44	0,48	0,50	0,50	0,44
6-42	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,38	0,38
5-55	0,22	0,24	0,24	0,24	0,24	0,28	0,24	0,28
3-113	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
3-121	0,55	0,56	0,54	0,56	0,55	0,58	0,58	0,60
3-109	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
3-83	0,48	0,40	0,40	0,40	0,40	0,48	0,48	0,40
3-94	0,70	0,70	0,68	0,70	0,68	0,68	0,70	0,70

Наилучшие результаты для определения кремния дает пара линий: Al 2574, Si 2529, но при нормальных условиях всех линий линия железа получается слишком слабой, поэтому мы остановились на линии железа Si 2528, воспроизводимость результатов анализа по этой линии в пара-а-линией алюминия Al 2652 видна в табл. 1. Для анализа железа мы используем линию Fe 2768, сравнивая ее с той же линией алюминия. Примеры результатов анализа представлены в табл. 2. В случае необходимости анализа сплавов только на железо очень хорошие результаты дает пара: Al II 2669 и Fe II 2768.

Точность анализа рассчитана по формуле:

$$\varepsilon = \pm \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{A_i - C}{C} \right| \cdot 100 : \%,$$

где n — число анализов (спектрографических); C — спектральный анализ (который мы сравнили со всеми выражениями); $\Delta C_{спр}$ — C — C_i. для сплавов равна ± 2% от определенной концентрации в 1,2% равна ± 3%.

Эти методики были внедрены в производство в июне 1944 г. и дают хорошие результаты как в отношении точности, так и в отношении быстроты анализа.

Н. А. ФРЕЗЕ

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СЕРЕБРА

(Ленинградский технологический институт)

Наиболее чувствительные линии серебра лежат в ультрафиолетовой области спектра. Для определения больших малых количеств серебра с использованием видимой области спектра предварительно необходимо увеличить его концентрацию.

Пробы могут с этой целью производить электролитическим осаждением серебра в сплавы спектральных малого металлов, выделяющих на поверхность электрода.

При возбуждении спектра металлов, выделяющихся на поверхность электрода, наблюдается интенсивность спектральных линий серебра. В момент выключения искры для того лишь имеет максимальную интенсивность, а затем постепенно интенсивность спектров уменьшается и, наконец, линии вовсем не будут видимыми. Поэтому для количественных определений в этом случае пользуются спектрографическим методом, использованным ступенчатый интенсивность линий за минуту промежуток времени. Обычным методом анализа методом, очевидно, нельзя воспользоваться.

Н. С. Свистунов и К. М. Тетяев[1] показали, прежде, что продолжительность спектральных линий зависит, линейность тонкого слоя на поверхность электрода, зависит от толщины этого слоя.

Поставленные нами опыты подтвердили это положение. Опыты производились следующим образом: на электроде последовательно осаждается серебро малых количеств, определяется спектрографическим методом, а затем растворяется серебро. Затем осаждается серебро большего количества и вновь определяется спектрографическим методом. Таким образом получены спектры не всех опытов были сделаны. Следовательно, линейность кривых спектров линии 5465,4 А. Эти линии были выбраны нами потому, что в ультрафиолетовой области, очевидно, линии

[1] Заводская лаборатория, [illegible], 1, 69 (1947).

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

ловных линий спектров они оказались чувствительны, чем линии 3650,0 Å.

Результаты этих опытов приведены в таблице.

На основании изложенного был разработан следующий метод фотоэлектрического определения серебра в металлах (в сплавах, конечно), не требующий сложной аппаратуры.

Навеска металлов весом 1 г растворялась в разбавленной азотной кислоте, в затем раствор выпаривался досуха. Сухой остаток растворялся в 5—10 мл дистиллированной горячей воды. Затем серебро из раствора осаждалось на кончике медной микропроволоки. Для этого к полученный раствор помещалась микропроволока медная проволока диаметром 0,7 мм, конец которой обрезался наискось. Раствор перемешивался электромешалкой в течение 2 час. В температуре его колебалась около 80—90°.

По истечении 2 час. проволока промывалась дистиллированной водой и сушилась над пламенем спиртовки. Затем кончик медной проволоки с осажденным на нем слоем металлов исследовался спектроскопическим и при этом измерялась длительность свечения уравнительной искры Feiff. Источником возбуждения спектра служила конденсированная искра по простой схеме.

Концентрация Ag %	Длительность свечения мин.
0,02	2
0,04	4
0,08	8,5
1,2	7,8
1,4	11
1,9	14,5
2,3	17

Напряжение 6000 в, емкость 3300 см, самоиндукция $9 \cdot 10^{-4}$ гн. Расстояние между электродами 1 мм.

Анализ кинки в сплавах, приготовленный по этому методу, показал содержание серебра в сплаве $1,3 \cdot 10^{-2}$%, в кинке — $1,9 \cdot 10^{-2}$%.

А. П. СПЕХТОР

МЕТОД СНЯТИЯ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ С БИМЕТАЛЛА БЕЗ ПОВРЕЖДЕНИЯ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

(Институт черной металлургии Академии Наук УССР)

На заводах, изготовляющих биметаллы сталь-томас, одним из основных методов испытания биметалла является штамповка из листового готового биметалла колпачков (рис. 1). При этом на поверхности колпачков появляются различные трещины. Неизвестно, является ли это следствием дефекта покрытия или основного металла. Для определения состояния основного металла нужно снять плакирующий слой и исследовать поверхность основного металла. При травлении обычным реактивом во время снятия плакирующего слоя реактив, проникая сквозь трещины этого слоя, разрушает поверхность и искажает микроструктуру основного металла. Таким образом, ответить на вопрос о состоянии поверхности основного металла после испытания на штамповку нельзя.

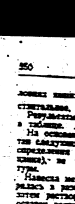


Рис. 1

Автором разработан метод снятия плакирующего слоя без повреждения основного металла — стали, который с успехом применялся при испытании на изгиб. Для этого было применено электролитическое травление в ортофосфорной кислоте. Электролитом служил 30%-ный раствор ортофосфорной кислоты (50° Bé), анодом — биметалл, катодом — медная пластинка (рис. 2). Время снятия слоя при данной его толщине зависит от силы тока, но до известного и предельного не увеличивается. Увеличение силы тока не сокращает времени снятия слоя. При силе тока в 1 а время, необходимое для снятия слоя толщиной в 0,2 мм, составляет 1,5 часа. При электролизе происходит бурное выделение растворенных слоя толщиной. Весь слой разлагается сначала, причем из основной металл (сталь) уже

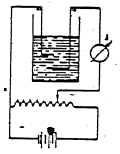


Рис. 2

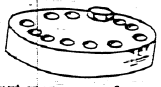
проходит на анодах. Цинкосодержащие, выделяющиеся на этой поверхности, не растворяются. Из основного металла по прошествии нескольких минут обнаруживается тонкий налет меди, который не растворяется. Этот налет легко снять, быстро погрузив образец в раствор азотной кислоты в затем промывая его в проточной воде.

Т. А. ВЕЛЕВСКАЯ

МАГАЗИННАЯ ПОДСТАВКА ДЛЯ ПРОВЕРКИ ТВЕРДОСТИ

(Артемовск им. Н. В. Стулова)

Для ускорения проверки твердости больших партий болтов для колодцев на заводе Бриньов. Подставка (см. рисунок) представляет собой стальной диск, в котором просверлено ряд отверстий, имеющих диаметр, равный диаметру болта.



Проверяемые болты вставляют во эти отверстия в диске, на свободные выступающие с стальных приборов, последовательные удары отмечаются на головке каждого болта.

Такая подставка, позволяет сосредоточить внимание в металлах измерения твердости, значительно ускоряет их производительность.

Н. Е. КОЛТУН

ТЕРМОСТАТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

(Ленинградский институт холодильной промышленности)

Термостат (рис. 1) имеет цилиндрическую форму; в верхней части он снабжен съемной крышкой, через которую производит загрузку исследуемых материалов. В центре крышки находится отверстие диаметром 30 мм, для термометра определительного, измеряющего внутреннюю температуру. Сбоку камеры термостата имеется линейка длиной, измеряемая 150 × 30 мм, кончик внутренних остается, которые имеет форму стекла, скрывается снаружи для бережения для предохранения от замерзания.

Внутри камеры термостата объем заполняется молотым. Для поддержания температуры внутри камеры диаметром 3 мм, поверхностью 1,3 м², размещенный в верхней части аппарата. Змеевик приемника к выпускающему и к потоку Линде с жидким воздухом. При работе камеры жидкий воздух заполняет змеевик А, испаряется, поглощает камеру (постепенное понижение температуры показано на рис. 2, через четыре часа). Наблюдение достигает —170°, кончик змеевика жидкого воздуха в начале работы не погружают 2 кг в час, в начале снижается до 1,5 кг час. Для регулирования

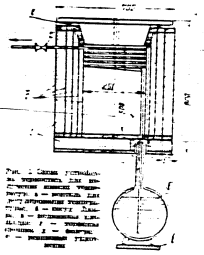


Рис. 1. Схема устройства термостата для получения низких температур: а — разрез для 2-х отверстия термометра; б — вид. Длина 1 — внутренняя камера; 2 — змеевик; 3 — внутренняя радиатор

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

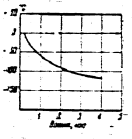


Рис. 1. Сопротивление конденсатуры, достигаемое в зависимости от температуры

или стенки охлаждения служит жидкость в перед вакуум-насосом.

При проектировании термостата необходимо предусмотреть изоляцию от увлажнения. Изолирующий материал должен обладать не только низкой теплопроводностью, но и малой теплоемкостью. В качестве такого материала могут быть рекомендованы стеклянная вата и хлопья.

Неизбежное наличие в системе большого количества воздуха может служить причиной возникновения в изоляции термостата добавочного источника, мешающего после испарения, если считать по полу воздуха.

Так как при работе нет необходимости в турбулизации воздуха, то для отсоса воздуха можно применить любой способ системы, производительностью по крайней 3 м³/час, обеспечивающий разрежение 3—4 мм рт. ст. В частности, может быть применен вакуум-насос лабораторного типа с приводом от электродвигателя мощностью 0,25 квт.

Для безотказности работы вакуум-насоса следует заливать в масляк, а предварительно, по взаимодействующей с сильными кислотами, например, водой. Термостат описанной конструкции испытан с удовлетворительным результатом.

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Редактор — академик Н. П. БАРДИН

Проф. Н. П. АЛИМАРИН, академик Э. В. БРЯНСКИЙ, член-корр. Академии Наук СССР С. А. ВЕЛИКИНСКИЙ, академик Н. Н. ДАВИДЕНКОВ, проф. А. М. ЕЫМОВ, А. А. ЕЛЬЯНОВ — заместитель редактора, проф. Ю. А. ЕЛЕЧКО, академик Г. С. ЛАНДСБЕРГ, проф. Ю. Ю. ЛУРЬЕ, проф. С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ, З. Я. РИСКИН, проф. Я. Б. ФРИДМАН, проф. М. Г. ЧЕЛЕБЕЕВЦЕВ, проф. Ю. А. ЧЕРНИЗОВ, проф. Н. П. ШАПОВ

Адрес редакции — Москва, Цветной бульвар, д. 30, тел. К-4-00-43.

Технический редактор О. Г. Бекова

Сдано в производство 20 XII 1947 г. Подписано к печати 7 II — 1948 г.
Формат бумаги 70×108/16 л.
Уч. изд. л. 12. Печ. л. 7¾ — 3 вкл. по ¼ п. л. Зн. в 1 п. л. 42 000.
791472 Тираж 6000 Заказ 848 Цена 11 руб.

Типография Металлургиздата, Москва, Цветной бульвар, д. 30.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Колонка	Строка	Напечатано	Должно быть
192	Левая	1 снизу	K	K_0
192	Правая	22 »	λ (a)	λ (a)
235	Левая	7 снизу	α_1	α_0

Зак. 848

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7

10 руб.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА на 1948 г.

НА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

Подписная цена на год 120 р. 12 номеров в год

Для научных и лабораторных работников научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и предприятий всех отраслей промышленности

ГОРНЫЙ ЖУРНАЛ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
И МИНИСТЕРСТВА ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

Подписная цена на год 72 р. 12 номеров в год

Для инженерно-технических, научных работников и квалифицированных горнорудной промышленности, геологоразведчиков, маркшейдеров, работников проектных организаций, квалифицированных рабочих горнорудной промышленности, преподавателей вузов, а студентов горных вузов и техникумов.

СТАЛЬ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

Подписная цена на год 72 р. 12 номеров в год

Для инженерно-технических, научных работников и квалифицированных черной металлургии, металлургических заводов и студентов горных вузов и техникумов, квалифицированных рабочих черной металлургии и смежных отраслей промышленности

ОГНЕУПОРЫ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

Подписная цена на год 72 р. 12 номеров в год

Для рабочих-стахановцев, производственников, инженерно-технических работников огнеупорной промышленности, работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленностей и студентов вузов и техникумов

ЦЕНЫ ДАНЫ С УЧЕТОМ ПОДПИСНОЙ СКИДКИ ПРИ ПОДПИСКЕ ЧЕРЕЗ ПОЧТУ

Declassified and Approved For Release 2012/05/21 : CIA-RDP82-00039R000100070025-7